

**TRATAMIENTO FOTOCATÁLICO DE AGUAS DE CIANURACIÓN
PROVENIENTES DEL PROCESO DE BENEFICIO DEL ORO EN UNA ZONA
MINERA DEL SUR DE BOLIVAR - COLOMBIA**



MAURICIO JOSÉ ROSSO PINTO

**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA AMBIENTAL
MONTERÍA, CÓRDOBA**

2016

**TRATAMIENTO FOTOCATÁLICO DE AGUAS DE CIANURACIÓN
PROVENIENTES DEL PROCESO DE BENEFICIO DEL ORO EN UNA ZONA
MINERA DEL SUR DE BOLIVAR - COLOMBIA**

MAURICIO JOSÉ ROSSO PINTO

Trabajo de grado presentado en la modalidad de Trabajo de Investigación y/o Extensión,
como parte de los requisitos para optar al Título de Ingeniero Ambiental.

Director

JOSÉ LUIS MARRUGO NEGRETE

Ph.D Ciencias Químicas.

Grupo de aguas, química aplicada y ambiental.

JOSÉ JOAQUIN PINEDO HERNÁNDEZ

M.Sc. Ciencias Ambientales.

Grupo de aguas, Química aplicada y ambiental.

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

FACULTAD DE INGENIERÍAS

PROGRAMA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

MONTERÍA, CÓRDOBA

2016

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
GRUPO DE AGUAS, QUÍMICA APLICADA Y AMBIENTAL
LABORATORIO DE TOXICOLOGÍA Y GESTIÓN AMBIENTAL

TRABAJOS DE GRADO - Restricciones de Uso

**DERECHOS DE PROPIEDAD INTELECTUAL – PROHIBICIÓN DE
REPRODUCCIÓN.**

Todo el material contenido en este documento está protegido por la Constitución Política de Colombia, y las Leyes sobre propiedad intelectual concerniente a Derechos de Autor existentes en Colombia.

El uso de imágenes (figuras, mapas, fotografías, entre otras), tablas y demás elementos contenidos en este documento, que sea objeto de protección de la propiedad intelectual será únicamente para usos educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo, mencionando el autor o los autores. Cualquier uso distinto como el lucro o beneficio, reproducción, edición o modificación, entre otros aspectos, incurrirá en violación a la ley y estará sujeto a las sanciones que se establezcan con el fin de proteger los derechos del titular de la propiedad intelectual.

**La responsabilidad ética, legal y científica de las ideas, conceptos y resultados del
proyecto, serán responsabilidad de los autores.**

**Artículo 61, acuerdo N° 093 del 26 de noviembre de 2002 del consejo superior de la
Universidad de Córdoba.**

Nota de aceptación

Firma del jurado

Firma del jurado

A Dios y a mi familia: fuente de amor y fortaleza

Agradecimiento especial:

A mi director de tesis Dr. José Luis Marrugo Negrete, codirector M.Sc José Joaquín Pinedo Hernández y a la M.Sc Siday Marrugo Madrid por la confianza puesta en mí para el desarrollo de esta importante investigación que considero un gran logro en mi formación profesional; a ellos, quienes dedicaron su tiempo y esfuerzo para ser orientadores en este proceso, mil y mil gracias.

A mis compañeras: Valeria Durante, Laura Pérez y Luz Karime Díaz quienes fueron apoyo incondicional durante el desarrollo de esta investigación, mil gracias por sus valiosos aportes y consejos. ¡Lo estamos logrando!

Agradecimientos a:

Al M.Sc German Enamorado Montes, por su tiempo y colaboración con la investigación.

Al M.Sc Ivan Urango Cárdenas, por su compromiso e ideas aportadas en la investigación.

A todos los integrantes del Grupo de Aguas, Química aplicada y ambiental de la Universidad de Córdoba quienes estuvieron atentos ante cualquier necesidad y me brindaron su apoyo y sugerencias.

A mis compañeros del programa de Ingeniería Ambiental quienes me acompañaron en el cumplimiento de esta gran meta, en especial a mi novia: Ana Karina y mis amigos María Alejandra, Edwin, Fredy y Paola.

A los docentes del Programa de Ingeniería Ambiental, en especial al Ingeniero Gabriel Campo Daza, por brindarme sus valiosos conocimientos y experiencias que fueron claves en la realización de esta investigación y en general para mi formación como Ingeniero Ambiental.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. REVISIÓN DE LITERATURA	19
1.1. MARCO CONCEPTUAL	19
1.1.1. Impactos ambientales y en la salud humana del cianuro.	19
1.1.2. Proceso de cianuración en minería de oro.	21
1.1.3. Tecnologías Avanzadas de Oxidación.	22
1.2. MARCO TEORICO	25
1.3. MARCO LEGAL	28
1.3.1. Ley 1658 de 2013	28
1.3.2. Resolución 0631 de 2015.	28
2. MATERIALES Y MÉTODOS	29
2.1. ÁREA DE TRABAJO	29
2.2. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO Y TOMA DE MUESTRAS	29
2.3. SISTEMA DE TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO	30
2.3.1. Fotocatálisis heterogénea con TiO ₂	30
2.3.2. Proceso Tipo foto-fenton.	33
2.4. DOPAJE DE LA MUESTRA PARA ENSAYOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.	34
2.5. TRATAMIENTO DE RESULTADOS	35

	Pág.
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES	36
3.1. CARACTERIZACIÓN FISCOQUIMICA DE LAS AGUAS DE CIANURACIÓN.	36
3.2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS PRELIMINARES.	37
3.3. IMPLEMENTACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	38
3.3.1 Optimización de las condiciones de la fotocatalisis heterogénea.	39
3.4. ANÁLISIS DE LA TEMPERATURA.	46
3.5. CINÉTICA DE REACCIÓN.	47
3.6. COMPARACIÓN CON EL PROCESO TIPO FOTO-FENTÓN.	49
3.7. ANALISIS EN MUESTRA REAL	55
3.8. RECUPERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO.	56
4. CONCLUSIONES	59
5. RECOMENDACIONES	60
6. BIBLIOGRAFÍA	61

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Factores y niveles del diseño experimental para fotocatálisis heterogénea.	31
Tabla 2. Factores y niveles del diseño experimental para Tipo foto-fenton.	34
Tabla 3. Resultados de la Fotocatálisis Heterogénea.	38
Tabla 4. Análisis de varianza para remoción de cianuro.	40
Tabla 5. Resultados estimados para remoción de cianuro.	43
Tabla 6. Optimización de la Fotocatálisis Heterogénea.	44
Tabla 7. Evaluación experimental de la optimización de la fotocatálisis heterogénea. ...	45
Tabla 8. Remoción de cianuro con respecto al tiempo.	47
Tabla 9. Constantes de absorción y cinética calculadas.	49
Tabla 10. Resultados del proceso Tipo Foto-fenton.	50
Tabla 11. Optimización del proceso Tipo – Foto-fenton.	54
Tabla 12. Evaluación experimental de la optimización del Proceso Tipo Foto-fenton. ..	54
Tabla 13. Remoción de cianuro en muestra real para Fotocatálisis Heterogénea.	55
Tabla 14. Remoción de cianuro en muestra real para Proceso Tipo Foto-fenton.	55
Tabla 15. Cálculo de la masa de TiO_2 perdida y recuperada.	57
Tabla 16. Prueba de Tukey HSD.	57
Tabla 17. Reutilización del Dióxido de Titanio.	58

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Mecanismo de acción del semiconductor	23
Figura 2. Diseño del sistema fotocatalítico	32
Figura 3. Separación y secado del TiO_2	33
Figura 4. Efecto combinado del TiO_2 y el H_2O_2	37
Figura 5. Concentración de TiO_2 Vs Porcentaje de remoción de cianuro	38
Figura 6. Diagrama de Pareto – Remoción de Cianuro	40
Figura 7. Efecto de la concentración de Dióxido de Titanio en la remoción de cianuro	41
Figura 8. Efecto de la concentración de Peróxido de Hidrógeno en la remoción de cianuro	42
Figura 9. Efecto de la concentración inicial de Cianuro en el porcentaje de remoción	42
Figura 10. Malla de la superficie de respuesta estimada	44
Figura 11. Gráfica de Probabilidad Normal para remoción de cianuro – Efectos estandarizados	46
Figura 12. Gráfica de los residuos Vs predichos	46
Figura 13. Temperatura Vs Tiempo – Ensayos Preeliminares	46
Figura 14. Comportamiento de la concentración de cianuro respecto al tiempo	48
Figura 15. Modelo Langmuir-Hinshelwood para Fotocatálisis Heterogénea	49
Figura 16. Diagrama de Pareto para remoción de cianuro – Proceso Tipo Foto-fenton	51
Figura 17. Efecto de la Concentración de Sulfato de Cobre sobre la remoción de cianuro	52
Figura 18. Malla de la Superficie de Respuesta para el Proceso Tipo Foto-fenton	53

ANEXOS

Pág.

Anexo A. Localización del área de estudio.....	68
Anexo B. Localización punto de muestreo.	69
Anexo C. Proceso minero del oro	70
Anexo D. Caracterización fisicoquímica de las aguas de las colas de neutralización del proceso de cianuración.....	72
Anexo E. Matrices de los diseños experimentales.....	73
Anexo F. Curva de calibración para estimación de la concentración de TiO_2	74
Anexo G. Ensayos preliminares.....	75
Anexo H. Temperatura de la Fotocalisis Heterogénea.....	77
Anexo I. Fotos de los Tratamientos Fotocatalíticos.....	78

ACRÓNIMOS

[TiO₂]: Concentración de Dióxido de Titanio.

[H₂O₂]: Concentración de Peróxido de Hidrogeno.

[Fe⁺²]: Concentración de Hierro (II).

Ag: Plata

Au: Oro.

Ni: Níquel.

Zn: Zinc.

Cd: Cadmio.

Hg: Mercurio.

[CN⁻]: Concentración de cianuro.

[Cu⁺²]: Cobre (II)

Luz UV: Luz Ultravioleta.

NaCN: Cianuro de Sodio.

HCN: Ácido cianhídrico.

Fe⁺³: Hierro III.

[CuSO₄]: Concentración de Sulfato de cobre.

NO₃: Nitratos

CO₂: Dióxido de carbono.

HO[•]: Radicales hidroxilo.

TAO: Tecnologías Avanzadas de Oxidación.

RFC: Remoción Fotocatalítica de Contaminantes.

FeMoO₄: Hierro (II) molibdato.

RMS: Metodología de Superficie de Respuesta.

DBO₅: Demanda Bioquímica de Oxígeno.

DQO: Demanda Química de Oxígeno.

MADS: Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible.

CAEM: Cámara Argentina de Empresarios Mineros.

OCN⁻: Cianato.

RESUMEN

Los principales contaminantes que resultan de la minería de oro en Colombia, son el Cianuro y el Mercurio, estos alteran la dinámica de los ecosistemas y afectan la salud humana. Como medida de prevención ante eventos más graves de contaminación el Congreso de la Republica de Colombia aprobó la Ley 1658 del 2013 que establece un plazo máximo de cinco (5) años para erradicar el uso del Mercurio en la industria minera. Sin embargo, la obtención del metal a través de la cianuración continúa siendo permitida y se hace necesario estudiar alternativas de tratamiento de aguas residuales que permitan la total degradación del contaminante. Las técnicas fotocatalíticas; Tipo Foto-fenton y Fotocatálisis Heterogénea hacen parte de las denominadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación que buscan transformar cuantitativamente la materia orgánica en Dióxido de Carbono, para lograr la mineralización completa de los contaminantes orgánicos. A través de esta investigación se logró evaluar y optimizar ambas tecnologías en la degradación de cianuro proveniente de una zona minera del Sur de Bolívar, obteniéndose remociones del 98,83% para Fotocatálisis Heterogénea y 94,39% para Tipo Foto-fenton que demuestran su eficiencia.

Palabras Clave: Fotocatálisis, Dióxido de Titanio, Cianuro, Minería de Oro.

ABSTRACT

The main pollutants resulting from gold mining in Colombia are Cyanide and Mercury, which alter ecosystem dynamics and affect human health. As a preventive measure to avoid severe pollution events, the Congress of Colombia approved Law 1658 of 2013. This establishes a maximum period of five (5) years to eradicate Mercury from mining industry. However, obtaining gold by cyanidation still being allowed, therefore is necessary to study alternative of wastewater treatments that permit the total pollutants degradation. Photocatalytic techniques; Heterogeneous Photocatalysis and Photo-Fenton “like” are part of the so-called Advanced Oxidation Process, which seek the quantitative transformation of organic matter into Carbon Dioxide, in order to achieve the complete mineralization of organic pollutants. This research was able to evaluate and optimize both technologies in the degradation of cyanide from a mining area wastewater of Bolivar south, obtaining excellent degradation rates such as 98.83% for the former and 94.39% for the later that proof their efficiency.

Keywords: Photocatalysis, Titanium Dioxide, Cyanide, Gold Mining.

INTRODUCCIÓN

Ante la grave crisis del agua a nivel global, se ha venido planteando una gestión integral del recurso, basada en el ahorro, el reúso y la descontaminación. En este sentido, se aplican a la industria, a la minería y a los centros urbanos diferentes sistemas de tratamiento que combinan procesos físicos, químicos y biológicos para tratar los efluentes (Celis *et al.* 2005). A lo largo del tiempo, las actividades mineras, en especial la minería de oro; han sido objeto de grandes controversias en cuanto a los beneficios o perjuicios que estas pueden traer a una región, principalmente por el deterioro al ambiente y la alteración de la dinámica social (Aristizabal 2013).

Los principales contaminantes que resultan de la actividad minera de oro en Colombia, son el cianuro y el mercurio (Laliberte 2015), en las aguas residuales de algunas minas y entables, la concentración de cianuro supera hasta 500 veces el límite máximo permisible, establecido en la norma ambiental (Correa 2006), lo que evidencia que el uso de este contaminante puede afectar la biodiversidad de los ecosistemas acuáticos, el suelo y la salud humana (Pandit et al. 2004).

Los tratamientos físicos usados para la degradación de cianuro sólo logran separar el contaminante en otra fase y formar un sólido residual que puede ser tóxico y complejo de tratar (Dash *et al.* 2009). De igual forma procesos químicos como la clorinación alcalina, al utilizarse inadecuadamente, generan cloruro de cianógeno y compuestos orgánicos volátiles clorados, altamente tóxicos y perjudiciales para el ambiente (Ismail *et al.* 2003).

Las tecnologías que se basan en la destrucción fotocatalítica de los contaminantes orgánicos, y que pueden también remover contaminantes metálicos, constituyen una herramienta útil, de reciente desarrollo, para brindar soluciones a algunos problemas álgidos en sectores de Latinoamérica, que van desde la desinfección de aguas en comunidades poco desarrolladas, hasta el tratamiento de efluentes minero-industriales. La Remoción Fotocatalítica de Contaminantes es una de las llamadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO), que buscan transformar cuantitativamente la materia orgánica en Dióxido de Carbono, logrando así, la mineralización completa de los contaminantes orgánicos y evitando el deterioro ambiental (Blesa 2001).

La foto-degradación de cianuro ha despertado interés en la comunidad científica y el sector minero-energético, al asegurar la destrucción total del contaminante eliminando el riesgo de que se reviertan las reacciones (Vidal *et al.* 2001). Por esta razón, el objetivo de la investigación fue evaluar la técnica fotocatalítica como tratamiento de aguas residuales de cianuración generadas en el beneficio del oro en una zona minera del Sur de Bolívar, estableciendo las condiciones óptimas de operación del sistema.

1. REVISIÓN DE LITERATURA

1.1. MARCO CONCEPTUAL

1.1.1. Impactos ambientales y en la salud humana del cianuro.

Los impactos ambientales ocasionados por la minería de oro en Colombia, a pesar de la mejora en la reglamentación que ha venido aplicándose en los departamentos productores, se constituyen como un tema de preocupación para las organizaciones gubernamentales y no gubernamentales, que tienen en su haber, el cuidado de la multiplicidad de ecosistemas con que se dispone en el país (Najera 2011). Dentro de las consecuencias posibles de esta actividad se encuentra la liberación de sustancias tóxicas que, en exceso, resultan perjudiciales para los seres vivos. Estos residuos peligrosos son producidos en grandes volúmenes y sus características dependen principalmente del proceso implementado para la extracción del metal; los más utilizados son: amalgamación y lixiviación (UPME 2007). Los residuos generados en la lixiviación del oro se caracterizan por presentar altas concentraciones de cianuros libres y acomplejados, que deben ser eliminados para evitar la contaminación y el deterioro ambiental (Barakat *et al.* 2004).

El cianuro al reaccionar con el agua se convierte en Cianuro de Hidrógeno, que es un gas altamente tóxico y letal. Otra propiedad que explica tanto la funcionalidad del cianuro en la minería como la toxicidad del mismo, es la capacidad de combinarse con metales como Fe, Ag, Au, Ni, Zn, Cd, Hg, entre otros. De esta manera el cianuro puede afectar la respiración celular debido a que la enzima Citocromo C – oxidasa, esencial en este proceso, posee en el centro de su estructura un átomo de hierro (Fe) que puede ser capturado por el cianuro, ocasionando la asfixia de la célula. Los seres humanos pueden estar expuestos al cianuro mediante inhalación, ingestión o absorción a través de la piel, su forma más tóxica es el HCN gaseoso que a concentraciones de 250 mgL^{-1} resulta letal después de sólo unos minutos (Moran 2002).

La contaminación por cianuro en los ambientes mineros afecta a todos los receptores ecológicos: Las especies vegetales, los mamíferos, los reptiles, los anfibios, las aves y los peces, siendo los últimos los más afectados a causa de su exposición a estanques abiertos donde se descargan aguas residuales de la industria minera. En los ecosistemas acuáticos, la presencia de concentraciones de cianuro iguales o superiores a $7,2 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ reducen la movilidad acuática e inhiben la reproducción en muchas especies de peces. (Logsdon *et al.* 2001).

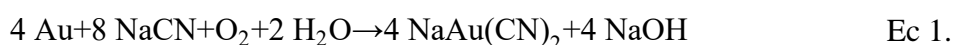
La minería de oro en el departamento de Bolívar, es uno de los renglones económicos más dinámicos y de mayor importancia por los ingresos que genera a la población. Sin embargo, en la zona existe una gran problemática socio-ambiental, debido a las precarias condiciones tecnológicas e inadecuada implementación de técnicas utilizadas en la actividad minera, el uso desmesurado de mercurio y cianuro en la extracción del mineral, la cercanía de las minas a las fuentes principales de agua superficial, la falta de

organización de los productores, la inexistencia de planes estratégicos que busquen la implementación de tecnologías de tratamiento y el bajo nivel de conciencia ambiental de los mineros (Padilla *et al.* 2005; Rey, 2008)

1.1.2. Proceso de cianuración en minería de oro.

El Cianuro es un término genérico que se aplica a un grupo de sustancias químicas cuyos compuestos fundamentales son el Carbono y el Nitrógeno. Debido a sus propiedades únicas es utilizado en la fabricación de partes metálicas y en numerosos productos orgánicos comunes como los plásticos, las telas sintéticas, los fertilizantes, los herbicidas, los tintes y los productos farmacéuticos (CAEM 2004).

La minería es una actividad industrial en la que se utilizan cantidades significativas de cianuro (aproximadamente un 20% de la producción total), principalmente para extraer Oro y Plata (Logsdon *et al.* 2001). La cianuración consiste en el tratamiento por percolación, agitación de las arenas, concentrados o residuos de amalgamación portadores de valores, con una solución de cianuro. Esta sustancia tiene la propiedad de disolver el oro contenido en el mineral, sea en forma libre o haciendo parte molecular de sulfuros, recuperándose los metales nobles de la solución por la acción de precipitantes como zinc, carbón activado, aluminio o electrodeposición; para ser purificados posteriormente por medio de secado, fusión y afinación (MINMINAS 1995). El principio básico de la cianuración indica que las soluciones alcalinas débiles tienen una acción directa, disolvente y preferencial sobre el oro contenido en el mineral. La reacción química que describe este proceso es la siguiente:



1.1.3. Tecnologías Avanzadas de Oxidación.

Los métodos establecidos para el tratamiento de efluentes contaminados con cianuro incluyen métodos físicos, tales como dilución, filtración, adsorción utilizando carbón activado; métodos químicos como cloración alcalina y oxidación usando Peróxido de Hidrógeno y Ozono; métodos fisicoquímicos, tales como el intercambio iónico y la electrólisis, y métodos biológicos como la biodegradación. Sin embargo, estos métodos convencionales tienen ciertas limitaciones. Los tratamientos físicos no pueden aplicarse a gran escala y en altos niveles de concentración de las aguas residuales y los métodos químicos requieren procesos costosos y generan subproductos tóxicos (Augugliaro *et al.* 1997; Osathaphan *et al.* 2008). Por ejemplo, la cloración alcalina ampliamente utilizada en la industria minera, genera trihalometanos y cloruro de cianógeno que son altamente cancerígenos (Malhotra *et al.* 2005). De igual forma, los tratamientos biológicos no son eficaces en el caso de grandes cantidades y altas concentraciones de aguas residuales y necesitan de un proceso de larga duración. Sin embargo, en las últimas décadas las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO) se han consolidado como una alternativa eficiente en la remoción de sustancias tóxicas, incluyendo los contaminantes orgánicos, inorgánicos, metales pesados, patógenos, entre otros. Esta técnica la componen una variada y amplia relación de tecnologías basadas en la generación de los radicales hidroxilo (Sanz *et al.* 2012).

1.1.3.1. Fotocatálisis heterogénea con TiO_2

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido, que normalmente es un semiconductor

de banda ancha. La Figura 1 representa los procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación UV. Una vez la partícula del semiconductor es excitada con luz suficientemente energética ($254 \text{ nm} < \lambda < 310 \text{ nm}$), se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas (procesos c y d). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente) (Domenech *et al.* 2001).

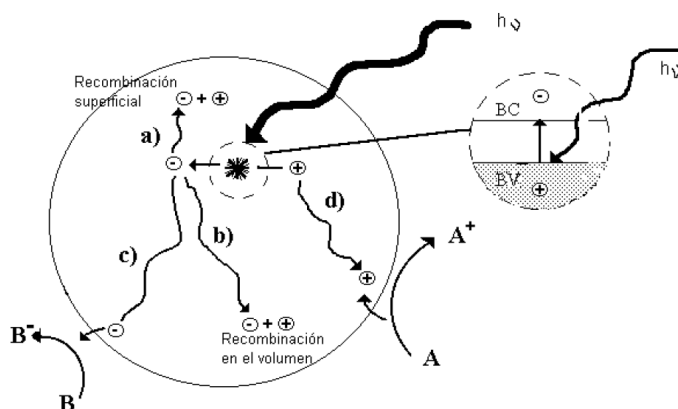
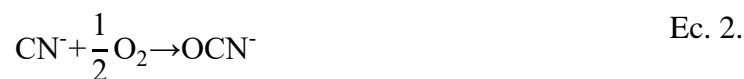


Figura 1. Mecanismo de acción del semiconductor. Tomado de: Domenech *et al.* 2001.

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el Dióxido de Titanio; el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH (Garcés *et al.* 2004). Además al igual que el diamante, presenta un índice de refracción de 2,4 siendo una de las sustancias químicas con capacidad de reflejar prácticamente toda la radiación visible que llega a él, manteniendo su color de forma

permanente (Rodríguez 2011). Las reacciones de fotodegradación del cianuro se muestran en las Ecuaciones 2 y 3. (Augugliaro et al. 1997; Correa 2006).



Existen varios parámetros que influyen en el tratamiento fotocatalítico, tales como: la longitud de onda que debe ser inferior a 400 nanómetros para que pueda ser absorbida por el Dióxido de Titanio y generar el par electrón-hueco; la concentración del catalizador que puede aumentar la turbidez disminuyendo el efecto de la luz UV; el oxígeno disuelto porque actúa como aceptor de electrones generando el radical superóxido y por último, la temperatura y el pH los cuales no afectan significativamente la velocidad de las reacciones. Sin embargo, se ha estudiado que a pH neutro puede ser afectado el tamaño de las partículas y la carga superficial, por esto se recomienda trabajar un pH diferente al punto isoeléctrico para el TiO_2 ($\text{pH} = 7$). (Garcés *et al.* 2004; Garcés *et al.* 2006).

1.1.3.2. Proceso Foto-fenton

Este tratamiento fotocatalítico se basa en la combinación de sales de hierro y Peróxido de Hidrógeno, bajo la acción de la luz UV, que al reaccionar generan radicales hidroxilo altamente oxidantes. El Foto-fenton ha sido probado con éxito en la remoción de compuestos tóxicos como colorantes textiles, halometanos, compuestos orgánicos clorados, entre otros. La Ecuación 4 corresponde a la reacción que se da durante este proceso.



El proceso foto-Fenton se debe realizar a un pH aproximado de 2,8 para operar en condiciones óptimas, de lo contrario la eficiencia del tratamiento podría disminuir debido a que a pH superior a tres (3) el hierro se precipita imposibilitando las reacciones de degradación del contaminante (Parag 2004). Sin embargo, por razones de seguridad, no es conveniente trabajar con cianuro a condiciones ácidas debido a la generación de HCN gaseoso, el cual representa un alto riesgo para la salud humana. Lo recomendable es mantener el pH en un intervalo de 10 a 11 (Noya *et al.* 2011).

Los procesos tipo foto-fenton o foto-fenton like surgen como una alternativa más segura para el tratamiento de cianuro. En estos, se sustituyen las sales de hierro por otros metales que puedan ejercer su función fotocatalítica favoreciendo la generación de radicales hidroxilo. El metal de transición más comúnmente utilizado es el Cu (II). La Ecuación 5 corresponde a la reacción general de los procesos tipo foto-fentón:



La Ecuación 6 representa la reacción tipo foto-fenton utilizando Cu^{2+} como metal de transición.



1.2. MARCO TEORICO

El tratamiento fotocatalítico es una de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional por su significativo valor medioambiental (Gil 2005). La primera publicación sobre este proceso fue realizada por Carey (1976), desde entonces, un análisis histórico de la evolución del desarrollo del proceso fotocatalítico para la purificación de aguas permite identificar cuatro etapas

claramente diferentes; la primera etapa marca el origen de la experimentación en el tema con pocas publicaciones al respecto. Sin embargo, los resultados favorables en cuanto a la remoción de contaminantes y la creciente preocupación por el medio ambiente generaron una masiva incorporación de grupos de investigación al estudio del tema, lo que dio origen a la segunda etapa, en la que se propone al proceso fotocatalítico como un posible método universal para la degradación de contaminantes orgánicos. La tercera etapa, que se puede enmarcar entre mediados y finales de la década de los 90, es una especie de antítesis de la etapa anterior en la que se enfatizaron los inconvenientes provenientes de las limitaciones para producir grandes cantidades de radicales hidroxilo. No obstante, en la cuarta y actual etapa del proceso se demuestra que la eficiencia del sistema es alta, aplicándolo en casos reales específicos, es decir, se pierde la concepción del tratamiento fotocatalítico como un método global (Blanco *et al.* 2001).

En la actualidad, Tecnologías Avanzadas de Oxidación como la fotocatálisis, están siendo aplicadas en las industrias. Un ejemplo relevante lo constituye la instalación en Arganda del Rey (Madrid, España) de la primera Planta Industrial de Fotocatálisis Solar que se ha instalado en el mundo en la cual la energía solar se capta mediante colectores tipo Cilindro Parabólico Compuesto (CPC) diseñados y optimizados para este proceso.

La degradación de cianuro, ha sido estudiada mediante tratamientos fotocatalíticos. A nivel internacional, se han desarrollado investigaciones como la realizada por Barakat *et al.* 2004 en Estados Unidos, que muestran la posibilidad de remover el cianuro tanto libre como acomplejado implementando fotocatálisis heterogénea con TiO_2 y una lámpara UV de 100W, los resultados revelaron que en un tiempo de cuatro (4) horas se puede eliminar hasta el 78% de cianuro libre utilizando 1gL^{-1} del catalizador a pH 11. De igual forma en

países como España y Corea, se han realizado investigaciones satisfactorias que revelan resultados superiores al 90% en la remoción de cianuro (Augugliaro 1997; Seong *et al.* 2015). La Universidad Politécnica de Valencia analizó distintos métodos fotocatalíticos para la eliminación de cianuro, tales como: proceso Foto-fenton y tipo Foto-fenton con diferentes metales frecuentes en aguas reales, como manganeso, cinc, plata, cobalto, cromo y cobre y fotocátalisis solar con adición de oxidantes adicionales como persulfato. El análisis global de los tratamientos aplicados determina que los mejores resultados se obtienen con la aplicación del proceso foto-Fenton solar y procesos fotocatalíticos similares con cobre, a través del cual se consigue la total degradación del cianuro y la precipitación final del cobre favoreciendo su eliminación del efluente mediante aplicación de un filtro prensa. (Silvestre *et al.* 2012). En Bolivia se evaluó la implementación de un sistema combinado UV/TiO₂/H₂O₂ frente a los sistemas H₂O₂/UV y UV/TiO₂ obteniéndose remociones de hasta el 99% en el primer caso (Quispe *et al.* 2011).

Por su parte, en Colombia, La universidad EAFIT en el año 2005, estudió el comportamiento de la concentración de cianuro, presente en una corriente residual del proceso de galvanizado de la industria de recubrimientos metálicos, cuando es sometida a un proceso de fotodegradación con luz UV artificial, Dióxido de Titanio y Peróxido de Hidrógeno en un foto-reactor anular de tubos concéntricos a escala de laboratorio, los resultados demuestran reducciones superiores al 65,5 % en un tiempo de recirculación de dos (2) horas (Gil 2005). Además, estudios de la Universidad de Cartagena demuestran remociones superiores al 70% y la clara dependencia del proceso de variables como el tipo de catalizador y el coadyuvante de oxidación, así como remociones de hasta el 87% en dos (2) horas mediante el dopaje del TiO₂ con FeMoO₄ (Barbosa y Castro 2012). La

Universidad de Córdoba, ha desarrollado investigaciones que demuestran excelentes resultados en el tratamiento de efluentes mineros mediante Fotocatálisis Heterogénea con TiO_2 , en presencia de luz solar (Marrugo 2014). Además se han evaluado distintos tipos de Fotocatálisis en la remoción de contaminantes como la cipermetrina y el mercurio. (Mora 2014; Triana 2014).

1.3. MARCO LEGAL

1.3.1. Ley 1658 de 2013

Esta ley establece que se adoptará una política nacional en materia de salud, seguridad y medio ambiente para la reducción y eliminación del uso del mercurio en las diferentes actividades industriales del país. Además, contempla la erradicación del uso de este metal a nivel nacional, en todos los procesos industriales y productivos en un plazo no mayor a diez (10) años y para la minería en un plazo máximo de cinco (5) años (Congreso Nacional de la Republica de Colombia 2013). Lo anterior sustenta la necesidad de desarrollar sistemas de tratamiento eficientes en la degradación de cianuro, al ser este, la sustancia mayormente implementada por las empresas mineras en el corto plazo.

1.3.2. Resolución 0631 de 2015.

Establece los parámetros y los valores máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público para cada actividad económica, entre las cuales se encuentra la extracción de oro y otros metales preciosos (artículo 10). En este caso el límite máximo permisible para cianuro es de 1 mgL^{-1} , lo que indica que vertimientos por encima de este valor son potencialmente peligrosos para el ambiente y la salud humana (MADS 2015).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. ÁREA DE TRABAJO

Los ensayos experimentales de los tratamientos fotocatalíticos se llevaron a cabo en las instalaciones del Laboratorio de Toxicología y Gestión Ambiental, lugar de trabajo del Grupo de Aguas, Química Aplicada y Ambiental de la sede central de la Universidad de Córdoba, este se encuentra localizado en las coordenadas latitud Norte 8°47'16" y longitud oeste 75°51'28" (Anexo A).

2.2. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO Y TOMA DE MUESTRAS

Las muestras de agua fueron tomadas de las colas de neutralización del proceso de cianuración de una mina de oro localizada en el sur del departamento de Bolívar, cuyas coordenadas son latitud Norte 08° 56' 20,3'' y longitud Oeste 74° 02' 42'' (Anexo B).

Las labores desarrolladas en el proyecto minero consisten en la explotación del yacimiento y el beneficio del oro, cada una de estas se especifican en el Anexo C.

Se realizó un muestreo compuesto de ocho (08) horas directamente en el punto de vertimiento. Las muestras se almacenaron en tanques plásticos oscuros de 20 litros, previamente lavados y secados para su transporte al Laboratorio de Toxicología y Gestión Ambiental de la Universidad de Córdoba.

Para la caracterización de las muestras se evaluaron los parámetros fisicoquímicos que se muestran en el Anexo D, en base a los procedimientos establecidos por American Public Health Association (APHA 2012). Estos se determinaron con el fin de identificar la concentración de cianuro de la muestra inicial, así como otros parámetros fisicoquímicos que pudieran incidir en los resultados del proceso; de igual forma la caracterización fue tomada como punto de referencia para calcular el porcentaje de remoción de cianuro y evaluar el tratamiento fotocatalítico.

2.3. SISTEMA DE TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO

2.3.1. Fotocatálisis heterogénea con TiO_2

En la fase previa al desarrollo del diseño experimental se realizaron ensayos preliminares con el objetivo de verificar la información obtenida a partir de la revisión bibliográfica y fortalecer la investigación explorando diferentes posibilidades y variables que permitieron establecer los rangos entre los cuales podrían ser evaluados cada uno de los factores.

Se implementó un foto-reactor Mygthy Pure Ultraviolet Water Purifer MP22A, el cual tiene una capacidad de almacenamiento de 3,8 Litros. El cilindro externo es de acero inoxidable y dentro de éste se encuentra un tubo de cuarzo que contiene a su vez una lámpara de mercurio de baja presión con potencia igual a 20W que alcanza longitudes de onda de hasta 254nm. El catalizador implementado fue el Dióxido de Titanio Degussa P-25 (80% anatasa y 20% rutilo) el cual ha demostrado actividad catalítica alta al ser expuesto a radiaciones entre 254nm y 310nm (Villanueva *et al.* 2004). El foto-reactor dispone de sus respectivas conexiones de succión y descarga que dirigen la solución a tratar a un recipiente de cuatro (04) Litros completamente forrado para evitar la

penetración de la luz solar; en este se ubicó una motobomba sumergible modelo 2E-38N de caudal igual a $22,709 \text{ Lmin}^{-1}$. El recipiente se llenó con 3,2 Litros de agua cianurada, consiguiendo sumergir completamente la bomba y obteniendo un volumen total de agua a tratar de siete (7) litros, que duró en recirculación por dos (2) horas. La fotocátalisis heterogénea se realizó bajo condiciones controladas del diseño experimental Box-Behnken con tres (3) factores y tres (3) niveles (Tabla 1); este, hace parte de los diseños experimentales utilizados para ajustar superficies de respuesta (Montgomery 2004). La variable de respuesta fue el porcentaje de remoción de cianuro. El diseño se constituyó de 15 unidades experimentales y tres (3) puntos centrales, contemplados en el Anexo E.

Tabla 1. Factores y niveles del diseño experimental para fotocátalisis heterogénea.

Variable Independiente	Factor	Rango y nivel		
		-1	0	1
$[\text{CN}^-] (\text{mgL}^{-1})$	A	30	50	100
$[\text{TiO}_2] (\text{gL}^{-1})$	B	0,01	0,05	0,1
$[\text{H}_2\text{O}_2] (\text{mL}^{-1})$	C	1	2	4

Tomado de: El autor 2016.

Para los ensayos que se desarrollaron en la fase experimental de la investigación, se adicionaron las concentraciones de Dióxido de Titanio y Peróxido de Hidrogeno a la muestra a tratar, según cada caso y se fijó el pH a un valor mayor a 9,8 con el fin de evitar la formación de HCN gaseoso. La solución fue agitada durante 20 minutos bajo oscuridad para alcanzar el equilibrio de adsorción en la superficie de la matriz; pasado el tiempo se encendieron las lámparas dando inicio al tratamiento. Para la medición de la concentración inicial y final de cianuro se utilizó el método Cyanide-Selective Electrode Method (SM: 4500-CN-F) (APHA 2012).

2.3.1.1. Recuperación y reutilización del Dióxido de Titanio.

Se implementó un proceso de sedimentación como post-tratamiento, para clarificar el agua tratada, este consistió en un tanque sedimentador de 20 litros, al cual se le adaptaron sus respectivas conexiones de entrada y salida. Para determinar el tiempo de sedimentación del Dióxido de Titanio se realizaron ensayos utilizando un cono Imhoff, sin utilizar ningún tipo de coagulante ni variar las condiciones de pH. El sedimentador fue acondicionado con una llave de salida extra en la parte inferior para expulsar la solución concentrada de Dióxido de Titanio que permanecía en el fondo, la cual fue almacenada para su posterior reutilización. La Figura 2 muestra el diseño del sistema de tratamiento fotocatalítico implementado.

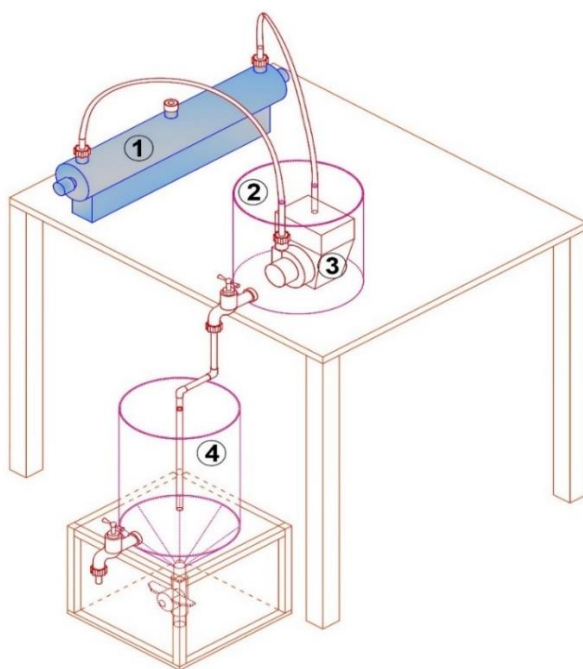


Figura 2. Diseño del sistema fotocatalítico. *Tomado de: El autor 2016.*

La reutilización del catalizador se realizó en base a las metodologías estudiadas por Fernández en el 2003. La primera consistió en el secado del TiO_2 recolectado mediante el

proceso de sedimentación, con el objetivo de obtenerlo nuevamente en estado sólido y reincorporarlo a un nuevo tratamiento fotocatalítico, tal y como se muestra en la Figura 3. La segunda denota la posibilidad de reutilizar la solución concentrada del catalizador sin necesidad de secarlo, esto fue realizado a través del cálculo de una curva de calibración que relaciona la turbidez con la concentración de Dióxido de Titanio (Anexo F), mediante la cual fue posible estimar la cantidad de TiO_2 que fue vertida midiendo la turbidez del agua clarificada, para así adicionarla a un nuevo tratamiento junto con la solución concentrada de TiO_2 .



Figura 3. Separación y secado del TiO_2 . *Tomado de: El autor 2016.*

2.3.2. Proceso Tipo foto-fenton.

Al igual que para el tratamiento por Fotocatálisis Heterogénea se utilizó un foto-reactor Mygthy Pure Ultraviolet Water Purifer MP22A, con las características previamente descritas. En este se adicionaron las muestras a tratar junto con los reactivos (H_2O_2 / CuSO_4), la solución se fijó a un pH mayor a 9,8 para evitar la formación de HCN gaseoso y fue irradiada durante una hora. El proceso tipo Foto-fenton se realizó bajo condiciones controladas del diseño experimental Box-Behnken con tres (3) factores y tres (3) niveles (Tabla 2). La variable de respuesta fue el porcentaje de remoción de cianuro. El diseño se constituyó de 15 unidades experimentales y tres (3) puntos centrales, contemplados en el Anexo E. De esta manera se comparó la eficiencia de ambos tratamientos fotocatalíticos en la remoción de cianuro.

Tabla 2. Factores y niveles del diseño experimental para Tipo foto-fenton.

Variable Independiente	Factor	Rango y nivel		
		-1	0	1
[CN ⁻] (mgL ⁻¹)	A	30	50	100
[CuSO ₄] (mgL ⁻¹)	B	10	15	20
[H ₂ O ₂] (mM)	C	20	40	60

Tomado de: El autor 2016.

Finalizado el tiempo de reacción, la solución tratada fue depositada en el sedimentador con el fin de clarificar el agua antes de su vertimiento; el precipitado que resultó del proceso fue secado, almacenado, rotulado y entregado a la empresa ECOFUEGO S.A.S. quienes se encargaron de su recolección, transporte, tratamiento y disposición final.

2.4. DOPAJE DE LA MUESTRA PARA ENSAYOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.

Para el desarrollo de los diseños experimentales de ambos tratamientos fotocatalíticos fue necesario realizar el dopaje de agua de grifo utilizando Cianuro de Sodio al 95% de pureza, debido a la dificultad de transportar grandes volúmenes de agua desde la mina hasta el área de trabajo. El procedimiento para dopar el agua consistió en el cálculo de la cantidad de NaCN necesario para obtener la concentración de Cianuro requerida en cada experimento (Ecuaciones 7, 8 y 9).

$$NaCN = a \frac{mg}{L} * bL = \frac{mgNaCN}{1000} = grNaCN \quad Ec. 7$$

Donde; a: Concentración de CN requerida y b: Volumen de agua a dopar.

$$grNaCN * \frac{49gr NaCN}{26gr CN} = grCN \quad Ec. 8$$

$$gr Impuro = \frac{grCN}{95\%} * 100 \quad Ec. 9$$

2.5. TRATAMIENTO DE RESULTADOS

Para determinar la efectividad del sistema en la remoción de cianuro, se calculó el porcentaje de remoción teniendo en cuenta la siguiente ecuación.

$$\%Remoción = \frac{Ci - Cf}{Ci} * 100 \quad \text{Ec. 10}$$

Dónde: Ci es la concentración inicial de cianuro y Cf corresponde a la concentración final del mismo.

Se aplicó el análisis estadístico de Metodología de Superficie de Respuesta (RMS) para evaluar los efectos simples y combinados de los parámetros independientes [TiO₂], [H₂O₂], [CN⁻] y [CuSO₄] en la remoción de cianuro y optimizar las condiciones de cada tratamiento fotocatalítico (StatPoints 2006; Jaramillo *et al.* 2013). Para evaluar las diferencias significativas entre los resultados, se realizó el análisis de varianza (ANOVA). El criterio de significancia se fijó p<0.05. El análisis estadístico se llevó a cabo con el software Statgraphics Centurion XV.II.

La optimización del proceso consistió en estudiar la respuesta de las combinaciones estadísticamente diseñadas que se ajustaron mejor a las condiciones experimentales, a partir de estos valores se realizaron los ensayos experimentales utilizando la muestra proveniente de las colas de neutralización del proceso de cianuración de la mina de oro y se calculó la cinética de reacción.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LAS AGUAS DE CIANURACIÓN.

El Anexo D contempla la caracterización de las aguas residuales de las colas de neutralización del proceso de cianuración de la mina objeto de estudio. En esta se evidencia una alta concentración de cianuro igual a $78,77 \text{ mgL}^{-1}$ lo que indica que este parámetro se encuentra muy por encima del límite de 1 mgL^{-1} establecido en el artículo 10 de la resolución 0631 de 2015 para actividades de extracción de oro y otros metales preciosos. De los metales evaluados sólo Cromo, Níquel y Arsénico cumplen con lo establecido en la norma ambiental, sin embargo Cobre, Plomo, Cadmio, Zinc, Hierro y Mercurio superan en proporciones de; 2,88; 18,75; 26,4; 1,95; 8,66 y 4445,25 respectivamente, los valores permisibles de la resolución 0631 de 2015. Otros parámetros que fueron analizados como DBO_5 y DQO evidencian una alta carga orgánica en las muestras, al superar en proporciones de 5,8 (DBO_5) y 2,72 (DQO) lo establecido por el MADS en la norma previamente mencionada. Por su parte el pH aunque no se encuentra en el rango de 6,00 a 9,00 resultó apto para el tratamiento fotocatalítico de cianuro, debido a que el contaminante a valores inferiores a nueve coma tres (9,3) puede convertirse en ácido cianhídrico.

Finalmente es válido mencionar que los parámetros: Solidos Suspendidos Totales, Sulfatos y Cloruros, también incumplen con lo establecido en la resolución 0631 de 2015.

3.2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS PRELIMINARES.

Los resultandos preliminares (Anexo G) permitieron inferir que la remoción de cianuro, en los ensayos 2, 3 y 4 está influenciada tanto por la acción del catalizador, como por la acción del Peróxido de Hidrógeno, por consiguiente, la mayor degradación del contaminante se da al realizar la fotocatálisis heterogénea utilizando Peróxido de Hidrógeno como coadyuvante de oxidación (Figura 4). Por su parte los ensayos 5, 6 y 7 muestran que utilizando el fotorreactor Mygthy Pure Ultraviolet Water Purifer se pueden obtener buenas remociones del contaminante y es posible aumentar el tiempo de reacción debido a que la oferta de luz UV artificial es constante. Además, se presenta una disminución en el porcentaje de remoción, cuando la concentración del catalizador aumenta (Figura 5); este efecto se explica por la turbidez del agua, que al ser muy alta disminuye el alcance de la luz ultravioleta y de esta manera la eficiencia del tratamiento.

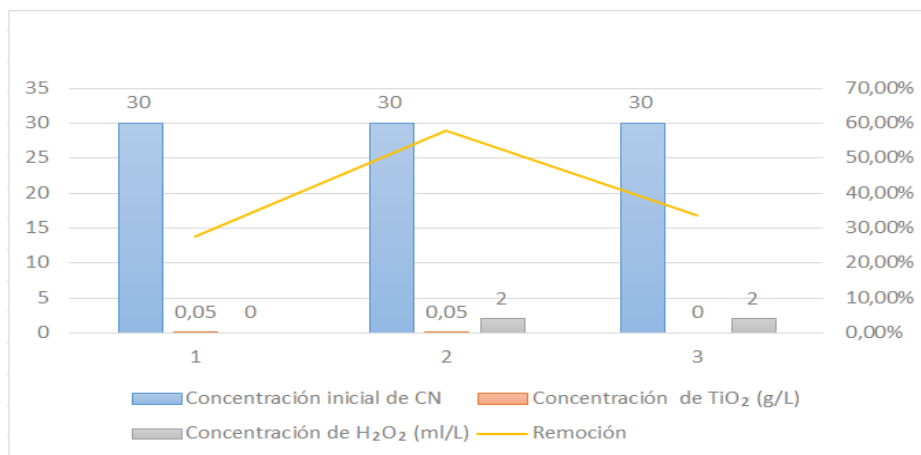


Figura 4. Efecto combinado del TiO_2 y el H_2O_2 . Tomado de: El autor 2016

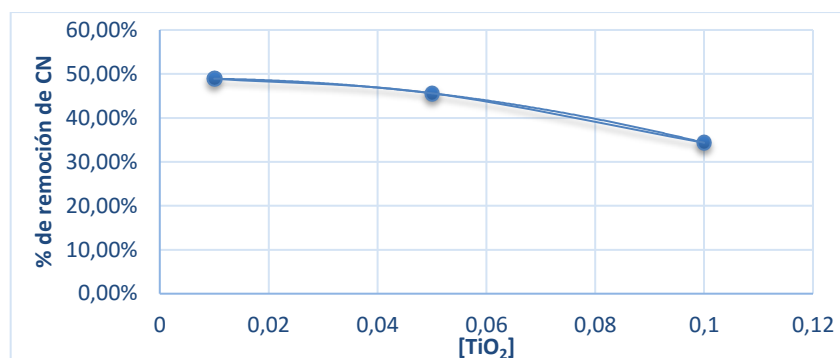


Figura 5. Concentración de TiO₂ Vs Porcentaje de remoción de cianuro. *Tomado de: El autor 2016*

Los ensayos 8 y 9 muestran que la adición de Peróxido de Hidrógeno incrementa la eficiencia del tratamiento en gran magnitud permitiendo disminuir el tiempo de reacción a dos horas. Además, el ensayo 10 indica que la degradación del cianuro obedece a la activación del Dióxido de Titanio por acción de la luz UV, mas no a una degradación fotolítica del contaminante o por acción de la temperatura.

3.3. IMPLEMENTACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Los resultados de los quince ensayos correspondientes al diseño experimental tipo Box-Behnken planteado se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de la Fotocatálisis Heterogénea.

ENSAYO	[TiO ₂]	[H ₂ O ₂]	[CN ⁻] Teórico	[CN ⁻] Experimental	[CN ⁻] Final	REMOCIÓN DE CIANURO
1	0,10	4	50	49,7	0,320	98,603
2	0,01	1	50	49,2	0,327	98,965
3	0,05	4	100	97,7	0,689	98,476
4	0,05	4	30	33,8	0,101	98,196
5	0,01	2	100	90,9	0,034	99,941
6	0,05	1	30	36,3	0,471	98,471
7	0,05	2	50	46,1	0,215	99,311
8	0,10	1	50	49,1	8,210	77,811
9	0,05	1	100	101,0	17,900	77,956
10	0,01	2	30	36,0	0,025	99,874
11	0,10	2	30	27,9	0,033	99,750

ENSAYO	[TiO ₂]	[H ₂ O ₂]	[CN ⁻] Teórico	[CN ⁻] Experimental	[CN ⁻] Final	REMOCIÓN DE CIANURO
12	0,05	2	50	45,0	0,115	99,615
13	0,01	4	50	45,6	0,196	99,018
14	0,10	2	100	75,4	17,100	69,841
15	0,05	2	50	61,0	3,470	93,327

Tomado de: El autor 2016

En el 73,33% de los ensayos realizados se cumple lo establecido en la resolución 0631 de 2015, con respecto al límite máximo permisible para el cianuro. El valor mínimo para remoción de cianuro fue 68,841 %, el máximo de 99,941 % y un promedio de 93,944 % lo que demuestra una tendencia mayor de los datos hacía el valor máximo de remoción de cianuro. Además, se puede observar que las remociones obtenidas en los puntos centrales son cercanas, aunque en el punto central número tres (3) (ensayo 15) se presentó una diferencia un poco más significativa debido a que en este caso, la concentración inicial de cianuro experimental fue la más alejada de la teórica.

3.3.1 Optimización de las condiciones de la fotocatalisis heterogénea.

El análisis de varianza (ANOVA) para el diseño experimental se muestra en la Tabla 4, según la cual los efectos individuales de las variables concentración de Dióxido de Titanio, concentración de Peróxido de Hidrógeno y concentración de cianuro, al igual que los efectos combinados de la concentración de Dióxido de Titanio y Peróxido de Hidrógeno; concentración de Dióxido de Titanio y cianuro y concentración de Peróxido de Hidrógeno y cianuro son estadísticamente significativos con un intervalo de confianza del 95% porque poseen un valor $p < 0,05$, es decir son los factores con mayor influencia en el tratamiento fotocatalítico de cianuro.

Tabla 4. Análisis de varianza para remoción de cianuro.

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GL	CUADRADO MEDIO	RAZÓN-F	VALOR-P
A: [TiO₂]	357,651	1	357,651	39,92	0,0015
B: H₂O₂]	305,638	1	305,638	34,11	0,0021
C: [CN]	258,719	1	258,719	28,88	0,003
AA	6,23386	1	6,23386	0,7	0,4422
AB	100,247	1	100,247	11,19	0,0204
AC	212,376	1	212,376	23,7	0,0046
BB	38,8311	1	38,8311	4,33	0,0918
BC	107,44	1	107,44	11,99	0,018
CC	0,020514	1	0,020514	0	0,9637
Error total	44,7967	5	8,95935		
Total (corr.)	1394,81	14			

Tomado de: El autor 2016

El diagrama de Pareto (Figura 6) permite analizar y observar de forma clara los factores más significativos en la remoción de cianuro, cada factor se encuentra representado en barras horizontales, de esta manera aquellos que pasan la línea vertical son considerados influyentes en la degradación del contaminante.

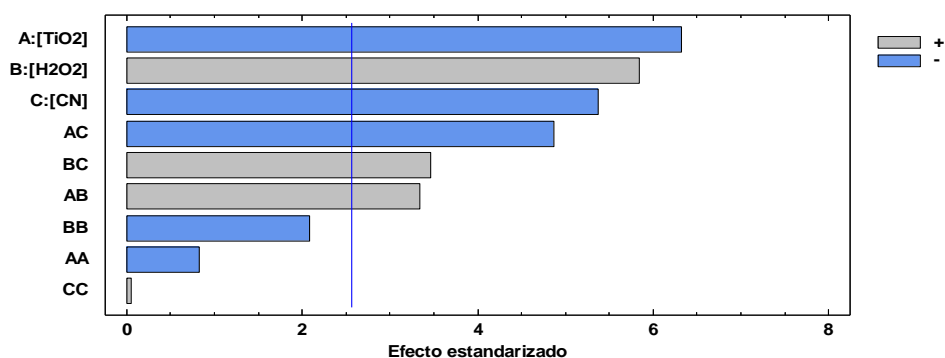


Figura 6. Diagrama de Pareto – Remoción de Cianuro. *Tomado de: El autor 2016*

Se puede observar que los efectos cuadráticos [TiO₂]-[TiO₂], [H₂O₂]- [H₂O₂] y [CN]-[CN] no sobrepasan la línea vertical, por lo que se puede inferir que al doblar las concentraciones de estas variables no se afecta considerablemente la remoción de cianuro. Sin embargo, el gráfico permite evidenciar que la concentración de Peróxido de

Hidrógeno así como, los efectos combinados $[H_2O_2]$ - $[CN^-]$ y $[H_2O_2]$ - $[TiO_2]$, son significativos en el proceso fotocatalítico y poseen una relación directamente proporcional a la variable de respuesta, a diferencia de la concentración de Dióxido de Titanio, concentración inicial de cianuro y su efecto combinado que son estadísticamente significativos pero influyen de forma inversa en el porcentaje de remoción de cianuro. El factor con mayor significancia estadística es la concentración de Dióxido de Titanio, sin embargo el signo negativo (-) implica una relación inversamente proporcional que se debe a que el catalizador aumenta considerablemente la turbidez del agua, aún a muy bajas concentraciones, lo que reduce la acción y el alcance de la radiación UV, como se muestra en la Figura 7.

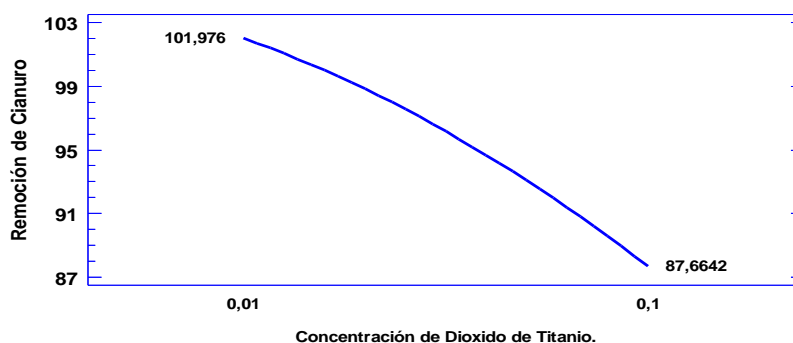


Figura 7. Efecto de la concentración de Dióxido de Titanio en la remoción de cianuro.
Tomado de: El autor 2016.

El Peróxido de Hidrógeno es un agente oxidante muy fuerte que puede degradar el cianuro libre y algunos complejos estables como el ferrocianuro (Kuyucak y Akcil 2013), es por esto que al evaluar su efecto en la remoción de este contaminante se puede inferir que dentro de los rangos estudiados, a mayor concentración de Peróxido de Hidrógeno habrá una mayor degradación (Figura 8); razón por la cual ha sido ampliamente utilizado como coadyuvante de oxidación en diferentes tecnologías de tratamiento de aguas residuales.

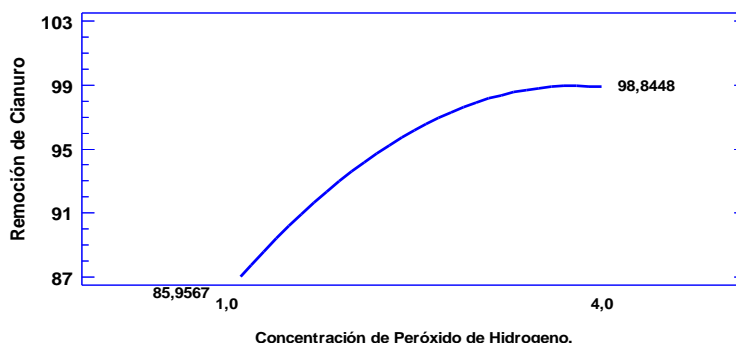


Figura 8. Efecto de la concentración de Peróxido de Hidrógeno en la remoción de cianuro. Tomado de: El autor 2016.

La concentración inicial de cianuro también influye en el porcentaje de degradación del mismo, pues a menores concentraciones el tratamiento resulta más efectivo porque se obtienen remociones más altas del contaminante, sin embargo la Figura 9 permite inferir que a valores iniciales cercanos a 100 mgL^{-1} también se presentan importantes remociones del contaminante.

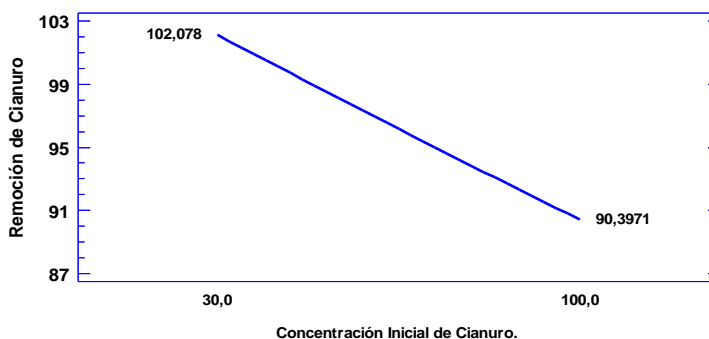


Figura 9. Efecto de la concentración inicial de Cianuro en el porcentaje de remoción. Tomado de: El autor 2016.

El coeficiente de determinación (r^2) fue de 0,9678 (96,78%), sin embargo, el estadístico r^2 ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes fue de 0,9100 (91,00%) lo que implica que solo el 9% de las variaciones en la remoción de cianuro no pueden ser explicadas por el modelo. Se recomienda que el coeficiente de determinación sea por lo menos del 75% para considerar

la posibilidad de continuar con la metodología (Montgomery 2004), confirmando de esta manera que se puede realizar la optimización de la variable de respuesta a partir de RSM. El análisis estadístico de Metodología de Superficie de Respuesta (RSM) fue optimizado para obtener un modelo de regresión de segundo orden que muestra la relación entre el porcentaje de remoción de cianuro y las variables previamente definidas, este modelo se ajusta a la ecuación 11.

Remoción de cianuro

$$\begin{aligned}
 &= 102,036 + 20,0624 * [TiO_2] + 2,64944 * [H_2O_2] - 0,164045 \\
 &* [CN] - 652,858 * [TiO_2]^2 + 72,154 * [TiO_2] * [H_2O_2] \\
 &- 4,42549 * [TiO_2] * [CN] - 1,66291 * [H_2O_2]^2 + 0,0921953 \\
 &* [H_2O_2] * [CN] + 0,0000776436 * [CN]^2
 \end{aligned}
 \quad \text{Ec. 11.}$$

En la Tabla 5 se presentan los valores observados experimentalmente de remoción de cianuro, así como, el valor predicho de remoción de cianuro usando el modelo ajustado y los intervalos de confianza del 95,0% para la respuesta media.

Tabla 5. Resultados estimados para remoción de cianuro.

	OBSERVADOS	AJUSTADOS	INFERIOR 95,0%	SUPERIOR 95,0%
Fila	Valores	Valores	para Media	para Media
1	98,603	98,670	91,520	105,820
2	98,965	98,269	91,966	104,571
3	98,476	98,952	91,588	106,316
4	98,196	99,403	92,969	105,837
5	99,941	100,648	93,701	107,594
6	98,471	97,278	91,389	103,167
7	99,311	97,418	92,975	101,860
8	77,811	80,190	73,702	86,678
9	77,956	77,466	70,844	84,087
10	99,874	101,615	95,461	107,768
11	99,750	97,996	91,663	104,329
12	99,615	97,418	92,975	101,860
13	99,018	97,267	90,354	104,181

	OBSERVADOS	AJUSTADOS	INFERIOR 95,0%	SUPERIOR 95,0%
14	69,841	69,148	61,957	76,339
15	93,327	97,418	92,975	101,860

Tomado de: *El autor 2016*.

La malla de la superficie de respuesta estimada (Figura 10) permite visualizar el comportamiento de la variable de respuesta frente a la combinación de niveles de los distintos factores evaluados en el diseño, mostrando que las remociones de cianuro más altas se encuentran en las áreas sombreadas por los colores: naranja y rojo, con porcentajes de remoción del 95 al 100%.

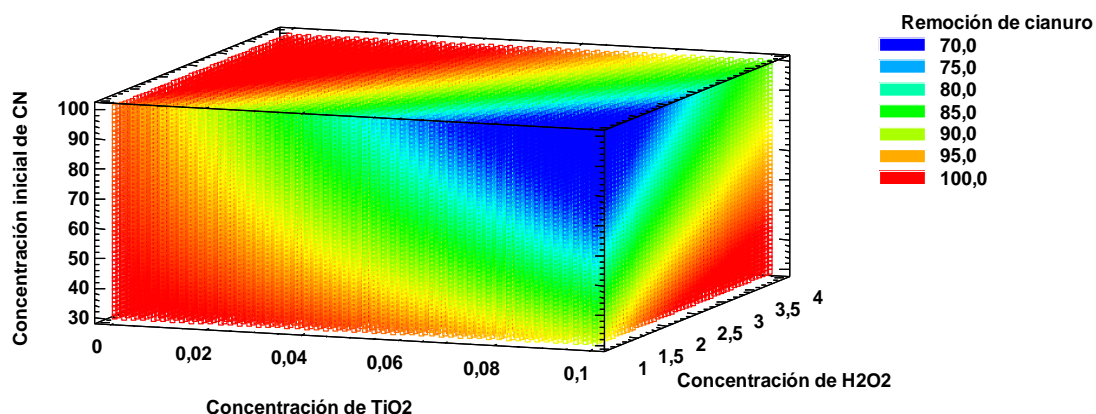


Figura 10. Malla de la superficie de respuesta estimada. *Tomado de: El autor 2016*

Según el modelo indicado las condiciones óptimas del tratamiento (Tabla 6) halladas a través del Software STATGRAPHICS CENTURION XVI deben dar como resultado una degradación de cianuro del 100%.

Tabla 6. Optimización de la Fotocatálisis Heterogénea.

FACTOR	BAJO	ALTO	ÓPTIMO
[TiO ₂]	0,01	0,1	0,0364045
[H ₂ O ₂]	1,0	4,0	2,99454
[CN]	30,0	100,0	63,1592

Tomado de: *El autor 2016*.

Los valores óptimos de cada factor fueron evaluados experimentalmente mediante tres (3) replicas (Tabla 7) obteniendo en promedio un porcentaje de remoción de cianuro del 99,907% lo que demuestra la alta efectividad del tratamiento en la degradación de este contaminante y satisface lo predicho por el modelo. Las concentraciones finales de cianuro en cada una de las réplicas estuvieron por debajo de 1 mgL^{-1} cumpliendo con lo establecido en la resolución 0631 de 2015.

Tabla 7. Evaluación experimental de la optimización de la fotocatálisis heterogénea.

ENSAYO	[CN] INICIAL	[FINAL]	% REMOCIÓN DE CN
1	64,18	0,073	99,8862574
2	63,29	0,063	99,90045821
3	63,11	0,041	99,93503407

Tomado de: El autor 2016

Es necesario analizar el comportamiento de los residuos con el fin de verificar el modelo desarrollado para optimizar las condiciones del proceso. Los residuos son variaciones inexplicables, que muestran si el modelo puede no encajar en los datos experimentales, este análisis se realiza graficando la probabilidad normal de residuales y los residuos contra los predichos. En la gráfica de los efectos estandarizados los residuos deben estar alineados en una recta para indicar que el supuesto de la normalidad está satisfecho; lo opuesto debe suceder en la gráfica de los residuos Vs predichos, en la cual los residuos deben mostrar un patrón aleatorio alrededor de cero representado una distribución normal; estos criterios demuestran la idoneidad del modelo (Sarabia y Ortiz 2009; Montgomery 2004). Las Figuras 11 y 12 representan las gráficas anteriormente explicadas e indican la suficiencia del modelo a través del cumplimiento de los criterios estadísticos.

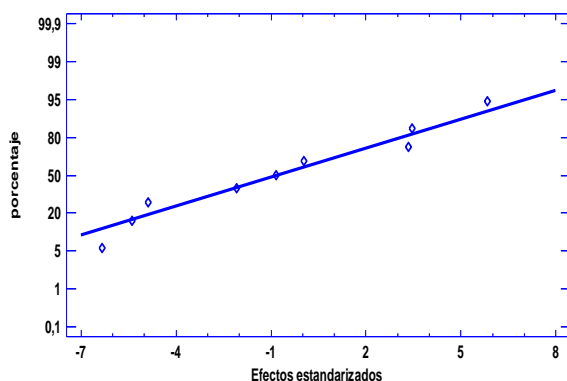


Figura 11. Gráfica de Probabilidad Normal para remoción de cianuro – Efectos estandarizados. *Tomado de: El autor 2016.*

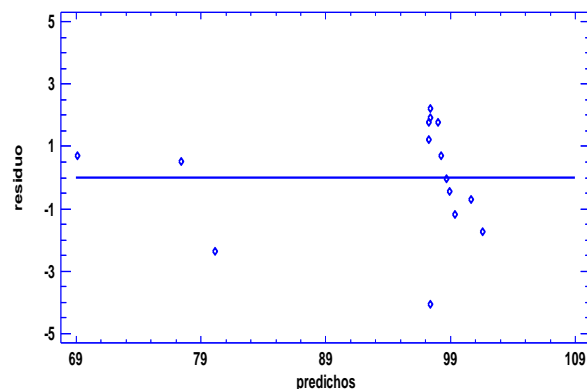


Figura 12. Gráfica de los residuos Vs predichos. *Tomado de: El autor 2016.*

3.4. ANÁLISIS DE LA TEMPERATURA.

Se estudiaron los valores de la temperatura, con el fin de determinar su influencia en la degradación del contaminante. Los datos obtenidos se presentan en el Anexo H.

Los tratamientos del diseño experimental fueron desarrollados en las mismas condiciones de temperatura, a través de estos fue posible notar que hay una clara incidencia del tiempo de irradiación de luz ultravioleta sobre este parámetro. Sin embargo, es importante aclarar que durante la fase preliminar se llevaron a cabo ensayos con tiempos de reacción mayores, obteniéndose los valores presentados en la Figura 13.

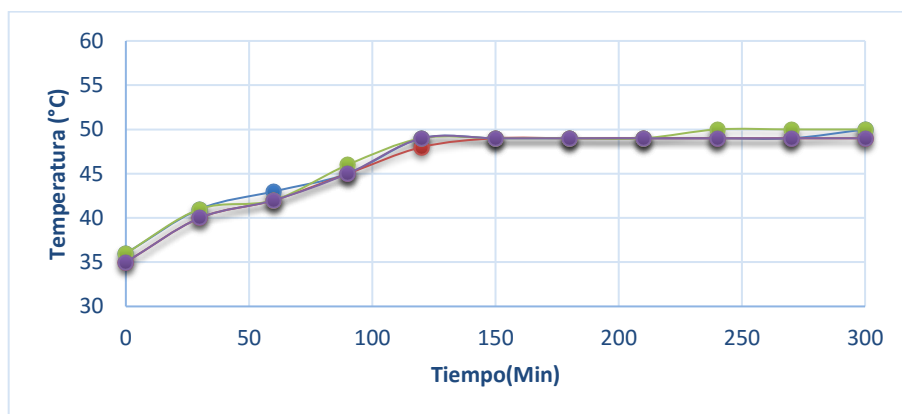


Figura 13. Temperatura Vs Tiempo – Ensayos Preeliminares. *Tomado de: El autor 2016.*

Según lo anterior, el tratamiento fotocatalítico llega a un punto de equilibrio al cabo de dos horas, debido a que posteriormente, no se observaron variaciones significativas de la temperatura; esto ocurre porque la energía emitida por la lámpara se estabiliza y la constante recirculación de la solución permite su homogenización. La temperatura no acelera la velocidad de las reacciones fotocatalíticas, razón por la cual no es considerada un factor determinante en la degradación de cianuro. (Garcés *et al.* 2004); esto se explica, porque el Dióxido de Titanio es un catalizador inactivo térmicamente que sufre una activación fotonica gracias a la radiación emitida por la fuente de Luz UV, generando las reacciones fotocatalíticas que permiten la degradación del contaminante, es decir, este tratamiento funciona óptimamente a temperatura ambiente (20°C - 60°C) (Herrmann 1999).

3.5. CINÉTICA DE REACCIÓN.

La cinética de reacción fue analizada teniendo en cuenta los valores óptimos que arrojó el sistema, para lo cual se realizó un experimento calculando el porcentaje de remoción a diferentes intervalos de tiempo. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Remoción de cianuro con respecto al tiempo.

TIEMPO (Min)	CONCENTRACIÓN (mgL ⁻¹)	REMOCIÓN (%)
0	63,160	
10	29,690	52,992
20	14,500	77,042
30	7,943	87,424
45	3,225	94,894
60	0,936	98,518
90	0,082	99,870
120	0,032	99,949

Tomado de: *El autor 2016*

Los resultados obtenidos ayudaron a determinar el orden de reacción al que obedece el proceso, con el fin de poder predecir el tiempo óptimo de remoción del contaminante. El comportamiento de la concentración de cianuro en el tiempo mostró una tendencia exponencial (Figura 14) con una alta correlación de 0.9887 que respalda el ajuste del modelo Langmuir-Hinshelwood, el cual ha sido reportado en la literatura por la naturaleza del mecanismo de reacción (Gil *et al.* 2005), este predice el comportamiento de la velocidad de reacción de acuerdo con la Ecuación 12.

$$r = -\frac{dc}{dt} = k \frac{KC}{1 + KC} \quad \text{Ec. 12.}$$

Donde r representa la velocidad de la reacción, t es el tiempo de reacción, k representa la constante cinética de la reacción, K la constante de equilibrio de adsorción de cianuro y C la concentración de cianuro (Augugliaro *et al.* 1997).

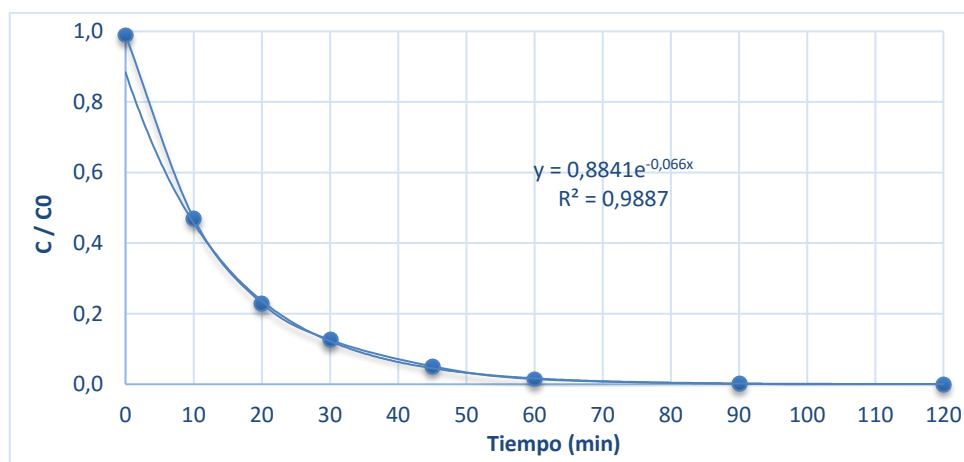


Figura 14. Comportamiento de la concentración de cianuro respecto al tiempo. Tomado de: *El autor 2016*.

La ecuación que representa el modelo L-H se puede linealizar (Ec 13) para poder ajustar los datos experimentales y hallar las respectivas constantes a partir del despeje de las variables. La linealidad de la gráfica $1/r$ vs. $1/C$, prueba la validez del modelo L-H (Figura 15).

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{1}{k} \frac{1}{C} + \frac{1}{k + K} \quad \text{Ec. 13.}$$

Los resultados experimentales muestran una correlación completamente lineal debido a que el R^2 es igual 1, esto indica una excelente aproximación al modelo L-H y determina la confiabilidad de los valores de las constantes de absorción y velocidad determinados a partir de la Ecuación 12, los cuales se muestran en la Tabla 9.

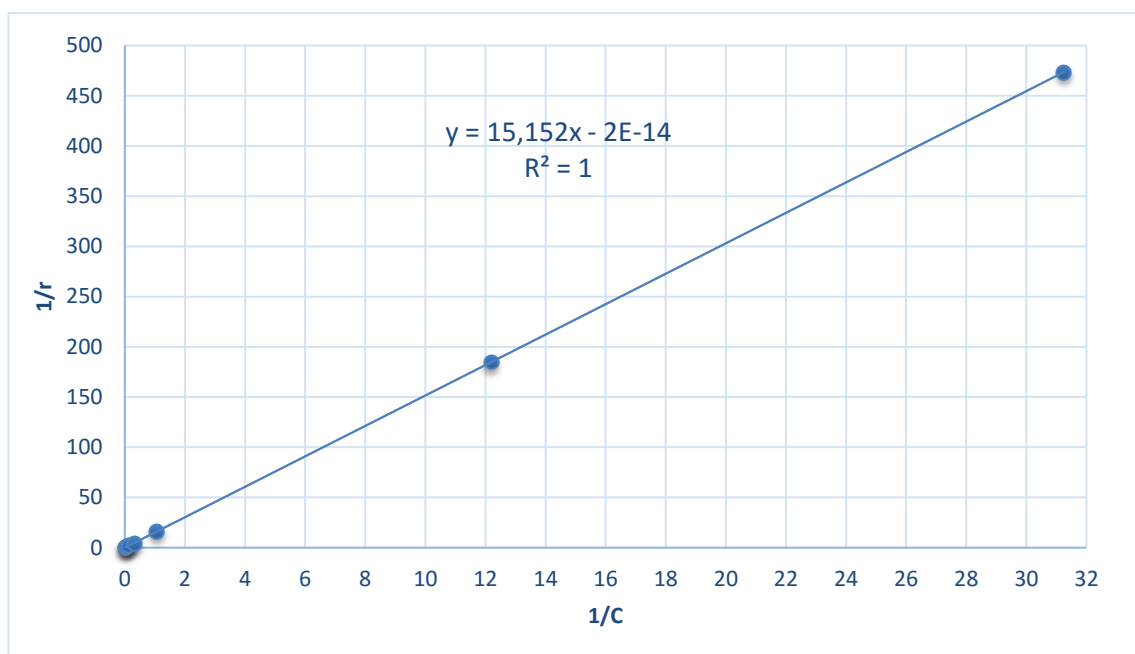


Figura 15. Modelo Langmuir-Hinshelwood para Fotocatálisis Heterogénea. *Tomado de: El autor 2016.*

Tabla 9. Constantes de absorción y cinética calculadas.

Constante de adsorción (K)	7,58E+14
Constante cinética (k)	0,065997888

Tomado de: *El autor 2016*

3.6. COMPARACIÓN CON EL PROCESO TIPO FOTO-FENTÓN.

Los resultados de los quince ensayos correspondientes al diseño experimental Box-Behnken planteado para el proceso tipo Foto-fenton se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultados del proceso Tipo Foto-fenton.

ENSAYO	CuSO ₄ (mgL ⁻¹)	H ₂ O ₂ (Mm)	CN- (mgL ⁻¹)	[CN-] INICIAL	[CN-] FINAL	%REMOCIÓN
1	20	60	50	48,8	0,184	99,63
2	10	20	50	49,3	4,690	90,49
3	15	60	100	98,6	5,120	94,81
4	15	60	30	27,2	0,240	99,12
5	10	40	100	98,7	5,620	94,31
6	15	20	30	28,9	2,080	92,81
7	15	40	50	48,8	2,780	94,31
8	20	20	50	48,6	3,400	93,01
9	15	20	100	98,6	6,320	93,60
10	10	40	30	30,1	0,311	98,97
11	20	40	30	30,1	0,272	99,10
12	15	40	50	47,9	2,350	95,10
13	10	60	50	49,1	1,240	97,48
14	20	40	100	98,2	5,240	94,67
15	15	40	50	49,0	2,920	94,05

Tomado de: El autor 2016.

A pesar de que sólo en el 26,66% de los ensayos realizados, se logra disminuir la concentración de cianuro a valores por debajo de 1 mgL⁻¹ se presentaron altos porcentajes de remoción del contaminante, indicando que es una alternativa competente en el tratamiento de este tipo de aguas y en la mitigación de los impactos ambientales que de estas se derivan.

El análisis estadístico de Metodología de Superficie de Respuesta (RSM) fue optimizado para obtener un modelo de regresión de segundo orden que muestra la relación entre el porcentaje de remoción de cianuro y las variables previamente definidas. El modelo establecido se ajusta a la Ecuación 14.

Remoción de Cianuro

$$\begin{aligned}
 &= 98,7865 - 1,16992 * [CuSO_4] + 0,370905 * [H_2O_2] - 0,177361 \\
 &* [CN^-] + 0,0462 * [CuSO_4]^2 - 0,000925 * [CuSO_4] * [H_2O_2] \\
 &- 0,000871028 * [CuSO_4] * [CN^-] - 0,00130625 * [H_2O_2]^2 \\
 &- 0,00209509 * [H_2O_2] * [CN^-] + 0,00176304 * [CN^-]^2
 \end{aligned}
 \tag{Ec. 14}$$

Se llevó a cabo el análisis de varianza (ANOVA) a través del cual se determinó que las variables independientes: Concentración de Peróxido de Hidrógeno y Concentración inicial de cianuro son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%. Como se muestra en el diagrama de Pareto (Figura 16).

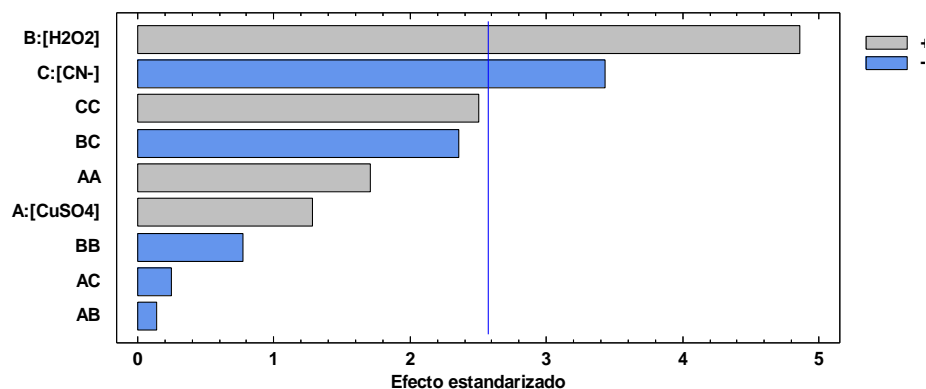


Figura 16. Diagrama de Pareto para remoción de cianuro – Proceso Tipo Foto-fenton. Tomado de: El autor 2016.

A diferencia de la Fotocatálisis Heterogénea, el Peróxido de Hidrógeno, por sus características oxidantes, resultó ser el factor con mayor significancia estadística, presentando una relación directamente proporcional con respecto a la remoción de cianuro. Caso contrario ocurrió con la concentración inicial del contaminante, debido a que dentro del rango establecido para la realización de los ensayos experimentales se obtuvieron mejores remociones con los valores iniciales más bajos.

El valor P obtenido para la concentración de Sulfato de Cobre (0,256) es mayor que 0,05, a diferencia del obtenido en la Fotocatálisis Heterogénea donde la concentración de Dióxido de Titanio, obtuvo el menor valor y por tanto la mayor significancia estadística. Dado esto, la concentración de CuSO_4 incumple con el criterio establecido y no se considera estadísticamente significativo, indicando que no hay diferencias entre las concentraciones utilizadas en el diseño experimental, pues los valores de remoción de cianuro no se vieron afectados con su variación. No obstante en la Figura 17, se puede observar que el efecto individual de esta variable sobre la remoción de cianuro, muestra porcentajes altos de remoción que van desde el 93,4% al 95,21%.

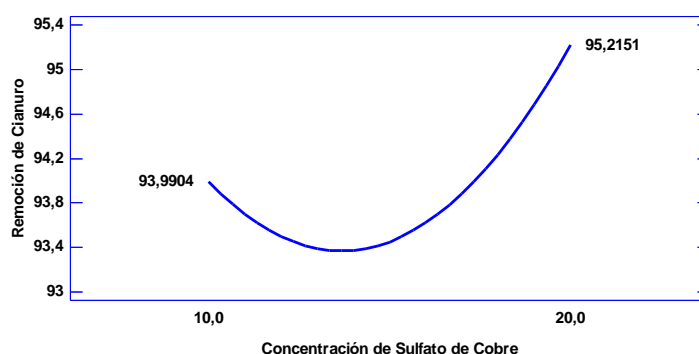


Figura 17. Efecto de la Concentración de Sulfato de Cobre sobre la remoción de cianuro. *Tomado de: El autor 2016.*

El coeficiente de determinación (r^2) fue de 0,9213 (92,1325%), sin embargo, el estadístico r^2 ajustada, que es el indicado para evaluar modelos con diferentes variables independientes fue de 0,7797 (77,9711%) por lo tanto, el 22,02% de las variaciones en la remoción de cianuro no pueden ser explicadas por el modelo, este porcentaje es considerablemente mayor al presentado en el tratamiento por Fotocatálisis Heterogénea. Sin embargo cumple con el criterio establecido por Montgomery (2004) y es posible

considerar la posibilidad de continuar con la metodología, optimizando la variable de respuesta a partir de RSM.

La malla de la superficie de respuesta estimada (Figura 18) permite visualizar el comportamiento de la variable de respuesta frente a la combinación de niveles de los distintos factores evaluados en el diseño, mostrando que las remociones de cianuro más altas se encuentran en las áreas sombreadas por los colores: amarillo, naranja y rojo, con porcentajes de remoción del 95 al 100%.

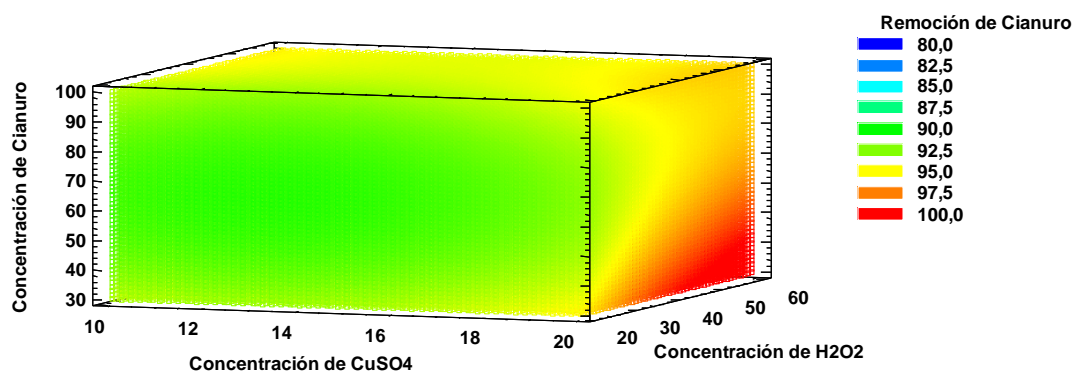


Figura 18. Malla de la Superficie de Respuesta para el Proceso Tipo Foto-fenton.
Tomado de: El autor 2016.

A diferencia de la Malla de Superficie de Respuesta para Fotocatálisis Heterogénea (Figura 10), se puede observar que la zona roja o zona de mayor remoción de cianuro se encuentra más reducida y tiende a ubicarse en la región del Peróxido de Hidrogeno y las bajas concentraciones iniciales de cianuro.

Las condiciones óptimas de operación para el tratamiento tipo Foto-fenton se muestran en la Tabla 11, estas, según el modelo, deben dar como resultado una degradación del 100% de cianuro.

Tabla 11. Optimización del proceso Tipo – Foto-fenton.

FACTOR	BAJO	ALTO	ÓPTIMO
[CuSO ₄]	10	20	14,7004
[H ₂ O ₂]	20	60	57,7228
[CN]	30	100	30,4808

Tomado de: El autor 2016

Los valores óptimos de cada factor fueron evaluados experimentalmente mediante tres (3) réplicas (Tabla 12) obteniendo en promedio un porcentaje de remoción de cianuro del 97,69% lo que demuestra la alta efectividad del tratamiento en la degradación de este contaminante. Sin embargo, no cumple lo predicho por el modelo ya que aunque el r^2 es mayor al 75% se encuentra muy cercano a este valor, incrementando la posibilidad de error.

Tabla 12. Evaluación experimental de la optimización del Proceso Tipo Foto-fenton.

ENSAYO	[CN] INICIAL	[FINAL]	% REMOCIÓN DE CN
1	30,2	0,91	96,98
2	30	0,69	97,7
3	30	0,48	98,4

Tomado de: El autor 2016

Ambos tratamientos fotocatalíticos fueron eficientes en la remoción de cianuro; los datos obtenidos para Fotocatálisis Heterogénea se ajustaron mejor al modelo planteado, permitiendo la adecuada interpretación y verificación de los resultados, así como la remoción total del contaminante. Sin embargo, no se puede desconocer, que el tiempo de reacción para lograr dicha remoción debe ser mayor que en el tratamiento Tipo Foto-fenton.

3.7. ANALISIS EN MUESTRA REAL

A partir de la optimización de los tratamientos fotocatalíticos, se realizaron los ensayos experimentales utilizando agua residual de las colas de neutralización del proceso de cianuración de la mina objeto de estudio (Tablas 13 y 14)

Tabla 13. Remoción de cianuro en muestra real para Fotocatálisis Heterogénea.

ENSAYO	[CN] INICIAL	[FINAL]	% REMOCIÓN DE CN
1	78,77	0,89	98,87
2	78,77	0,91	98,84
3	78,77	0,96	98,78

Tomado de: El autor 2016

Tabla 14. Remoción de cianuro en muestra real para Proceso Tipo Foto-fenton.

ENSAYO	[CN] INICIAL	[FINAL]	% REMOCIÓN DE CN
1	78,77	4,26	94,59
2	78,77	4,81	93,89
3	78,77	4,19	94,68

Tomado de: El autor 2016

Las concentraciones finales obtenidas por Fotocatálisis Heterogénea cumplen con lo establecido en la resolución 0631 de 2015, por lo cual se considera que este tratamiento es efectivo para degradar el cianuro presente en efluentes mineros, reduciendo el impacto ambiental generado en procesos de este tipo. A pesar de que en el tratamiento Tipo Foto-Fenton, las concentraciones finales fueron superiores a 1 mgL^{-1} , es una alternativa útil en la disminución de los niveles de contaminación por cianuro debido a que en promedio se presentaron remociones del 94,38% para aguas resultantes del proceso de cianuración. Además, el factor: Concentración inicial de cianuro se encontró considerablemente alejado del valor óptimo arrojado por el modelo, lo que pudo causar la alteración de los datos esperados.

3.8. RECUPERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO.

El tiempo de sedimentación del Dióxido de Titanio es menor cuando la solución se encuentra a pH neutro, porque el catalizador pierde su carga y tiene la capacidad de formar agregados de mayor tamaño (1200 -1300 nm). Sin embargo, bajo estas condiciones no es posible trabajar el cianuro, debido a la posible generación de HCN gaseoso. Se estima que a pH básicos y ácidos el TiO_2 puede formar agregados de 130 a 170nm, lo que aumenta el tiempo de caída de las partículas (Iritani *et al.* 2009; Liu *et al.* 2013). Se realizaron ensayos de sedimentación a pH 10 en un cono Imhoff, monitoreando la turbidez cada hora. De esta manera, se logró definir que el tiempo de sedimentación del catalizador debía ser de 20 horas.

El Dióxido de Titanio no es considerado un contaminante peligroso, sin embargo, debido a recientes investigaciones de la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer se ha generado cierta polémica con respecto a los efectos desconocidos que puede generar en el medio ambiente y la salud de las personas. Dado esto, con el fin de evitar el vertimiento de esta sustancia al ambiente y mostrar la posibilidad de recuperarlo y reutilizarlo, se implementó un post tratamiento a la Fotocatálisis Heterogénea que consistió en un proceso de sedimentación para obtener una solución concentrada de 200 mililitros del catalizador. La evaluación de la eficiencia del proceso de sedimentación se realizó a través de monitoreo de la turbidez, a su vez, este parámetro fue utilizado para estimar, a partir de la curva de calibración (Anexo G) la masa perdida y recuperada de catalizador. Esta curva fue construida a partir de la determinación de la turbidez para las muestras preparadas en el laboratorio con la concentración indicada de catalizador. El valor R^2 es significativamente cercano a 1, lo que indica que los datos, dentro de los rangos

evaluados, poseen un comportamiento lineal. El cálculo de la masa perdida y recuperada durante la sedimentación se presenta en la Tabla 15.

Tabla 15. Cálculo de la masa de TiO₂ perdida y recuperada.

Ensayo	Turbidez (NTU)	[TiO ₂] (grL ⁻¹)	Volumen vertido (L)	M. Usada (gr)	M. perdida (gr)	M. recuperada (gr)	% Recuperación.
1	39,98	0,00881	6,8	0,70	0,05994	0,64006	90,64
2	11,13	0,00213	6,8	0,07	0,01450	0,05550	73,88
3	19,48	0,00401	6,8	0,35	0,02732	0,32268	91,54
4	10,46	0,00198	6,8	0,35	0,01348	0,33652	96,00
5	13,32	0,00263	6,8	0,07	0,01786	0,05214	65,75
6	41,94	0,00928	6,8	0,35	0,06309	0,28691	78,02
7	14,04	0,00279	6,8	0,35	0,01897	0,33103	94,27
8	13,40	0,00264	6,8	0,70	0,01799	0,68201	97,37
9	10,22	0,00193	6,8	0,35	0,01311	0,33689	96,11
10	4,59	0,00066	6,8	0,07	0,00447	0,06553	93,18
11	20,70	0,00429	6,8	0,70	0,02919	0,67081	95,65
12	7,35	0,00128	6,8	0,35	0,00870	0,34130	97,46
13	6,23	0,00103	6,8	0,07	0,00699	0,06301	88,91
14	3,81	0,00048	6,8	0,70	0,00327	0,69673	99,54
15	48,00	0,01071	6,8	0,35	0,07283	0,27717	73,73

Tomado de: El autor 2016

Los datos anteriores, permiten inferir que el proceso de sedimentación resultó exitoso al presentarse altos porcentajes de recuperación para todos los casos. Adicionalmente, se realizó la prueba de Tukey por diferencias honestamente significativas (HSD) que se muestra en la Tabla 16.

Tabla 16. Prueba de Tukey HSD.

TiO ₂	Casos	Media	Grupos Homogéneos
0,01	4	86,221	X
0,05	7	92,2929	X
0,1	4	96,5652	X

Tomado de: El autor 2016

En la prueba de Tukey HSD se aplicó un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, agrupando por casos las diferentes concentraciones de TiO_2 implementadas en el desarrollo de los experimentos. Dado que la Tabla 16 muestra una alineación vertical entre los grupos homogéneos, se infiere que no existen diferencias estadísticamente significativas entre cualquier par de medias, por lo tanto la variación en la concentración del TiO_2 no implica una influencia directa sobre el porcentaje de recuperación del mismo.

La reutilización del TiO_2 fue evaluada de dos formas: Regenerando el catalizador mediante un proceso de secado y reutilizándolo en la solución concentrada adicionando la masa perdida. La Tabla 17 muestra los resultados de remoción de cianuro obtenidos a través de estos procesos.

Tabla 17. Reutilización del Dióxido de Titanio.

METODOLOGÍA IMPLEMENTADA	USO	[CN] INICIAL	[CN] FINAL	% REMOCIÓN
Regeneración de TiO_2: Estado Sólido.	Primera vez	63,11	0,044	99,93
	Segunda vez	63,11	1,030	98,37
Reutilización de TiO_2: Solución concentrada	Primera vez	63,11	0,044	99,93
	Segunda vez	63,11	0,441	99,30

Tomado de: El autor 2016

Aunque los porcentajes de remoción de cianuro por segunda vez, fueron altos en ambos casos, es importante resaltar que al reutilizar el Dióxido de Titanio añadiendo la solución concentrada obtenida en el proceso de sedimentación y compensar la masa perdida con TiO_2 nuevo, se continua cumpliendo el límite máximo permisible establecido por la resolución 0631 de 2015, caso contrario ocurrió al secar el TiO_2 y reutilizarlo en estado sólido.

4. CONCLUSIONES

Se evaluó la remoción de cianuro de un efluente minero del proceso de cianuración implementado en una mina de oro del sur de Bolívar, a través de las técnicas: Fotocatálisis Heterogénea y Tipo Foto-fenton. En Ambos casos se obtuvieron resultados satisfactorios con porcentajes de remoción del 98,83% y 94,39% respectivamente. Sin embargo, solo en la Fotocatálisis Heterogénea, la concentración final de la muestra cumple con los criterios establecidos en la resolución 0631 de 2015.

La optimización de los tratamientos permitió identificar las condiciones ideales para realizar el proceso. La concentración de Dióxido de titanio resultó inversamente proporcional a la remoción del cianuro. Por su parte, el Peróxido de Hidrógeno, fue la variable con mayor incidencia en el tratamiento Tipo Foto-fenton por su excelente capacidad oxidativa que aumenta la velocidad de las reacciones. El comportamiento de la remoción de cianuro con respecto a la temperatura fue estudiado encontrando que este factor no acelera la velocidad de las reacciones fotocatalíticas. Además, a través de un proceso de sedimentación fue posible recuperar altos porcentajes de TiO_2 , cuya reutilización resultó eficiente. De esta manera, se presenta el tratamiento fotocatalítico como una alternativa para mitigar los impactos ambientales ocasionados por el vertimiento de aguas residuales cianuradas.

5. RECOMENDACIONES

- ❖ Con el fin de aplicar estos tratamientos fotocatalíticos a escala real se hace necesario analizar factores económicos que pueden influir en la factibilidad del sistema planteado, considerando la posibilidad de subsanar los costos a través del acople del fotorreactor a un sistema de paneles solares o evaluando la eficiencia en la degradación del contaminante utilizando como fuente la luz solar.
- ❖ Al aplicar este tratamiento a escala real es importante tener en cuenta que para la reutilización del Dióxido de Titanio se debe instalar un sistema de sedimentación con un sistema de succión y bombeo para enviar la solución concentrada de TiO_2 a un nuevo ciclo de tratamiento.
- ❖ Evaluar la eficiencia del sistema al implementar lámparas de luz UV-A.
- ❖ Evaluar la técnica de micro filtración en la recuperación de Dióxido de Titanio.
- ❖ Evaluar la degradación del cianuro, realizando un ciclo de reutilizaciones del TiO_2 que permita determinar si existe un punto en el cual el tratamiento pierda completamente su eficiencia.
- ❖ Evaluar la degradación de Cianuro, a través del tratamiento Tipo Foto-fenton, mediante la utilización de diferentes metales de transición.

6. BIBLIOGRAFÍA

- APHA. 2012. Standard Methods for examination of water and wastewater. 22nd ed. Washington: American Public Health Association. 1360 pp. ISBN 978-087553-013-0.
- Aristizabal, J. 2013. Estudio de impacto ambiental para la explotación minera informal de oro de aluvión a pequeña escala sobre el Rio Saldaña. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Forestal. Universidad del Tolima. Ibagué.
- Augugliaro, V., Blanco, J., Cáceres, J., García, E., Loddo, V., López, M., Malato, S., Marcí, G., Palmisano, L., Schiavello, M., Soria, J. 1999. Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous TiO₂ suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions. *Catalysis Today* 54: 245–253.
- Barakat, M., Chen, Y., Huang, C. 2004. Removal of toxic cyanide and Cu (II) Ions from water by illuminated TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 53: 13–20.
- Barbosa, A y Castro, I. 2012. Estudio catalítico comparativo de los sistemas TiO₂ y Nb₂O₅ 3H₂O en la degradación de cianuro en función del tipo de oxidante. *Ingeniería y Ciencia*. 8(16): 257-280.
- Barbosa, A; Hernandez, L y López, E. 2014. Uso de niobio en la remoción de contaminantes. XXVII Congreso Interamericano y Colombiano de Ingeniería Química, Cartagena Colombia. p186.

- Blanco, J., Malato, S., Estrada, C., Bandala, E., Leal, T. 2001. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. pp. 51-76.
- Blesa, M. Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogénea. La Plata, Argentina. 987-43-3809-1: 316p. (2001).
- Bozzi, A., Guasaquillo, I., Kiwi, J. 2004. Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported TiO_2 photo-catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 51. Pp 203–211.
- Camara Argentina de Empresarios Mineros. El cianuro. Buenos Aires. Octubre de 2004.
- Celis, J., Montano, J., Estrada, M. 2005. Recientes aplicaciones de la depuración de aguas residuales con plantas acuáticas. Theoria, Vol. 14 (1): 17-25.
- Congreso de la República de Colombia. Ley 1658 de 2013. Bogotá, 2013.
- Correa, N. 2006. Fotodegradación de cianuro con colector solar y con lámpara UV. Sistema Nacional de Aprendizaje. INGENIERÍA QUÍMICA. Pp.148-160.
- Dash, R., Caur, A., Balomajumer, C. 2009. Cyanide in industrial wastewaters and its removal: a review on biotreatment. J. Hazard. Mater. 163, 1–11.
- Domènech, X., Jardim, W., Litter, M. 2001. Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogénea: Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes. La Plata, Argentina. 987-43-3809-1: 1-24.
- Durán, A., Monteagudo, J., San Martín, I., Sánchez, R. 2009. Photocatalytic treatment of IGCC power station effluents in a UV-pilot plant. Journal of Hazardous Materials 167: 885–891.
- Fran, S y Bard, A. 1997. Heterogeneous Photocatalytic oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solutions at Semiconductor Powders. The Journal of Physical Chemistry, Vol, 81, No 15.

- Fernandez, P. 2003. Propiedades Coloidales de las Partículas de TiO_2 : Aplicación al Tratamiento Fotocatalítico Solar en Aguas. Trabajo de grado para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas. Universidad de Almería, Granada, España.
- Garcés, L., Hernández, M., Peñuela, G., Restrepo, A., Salazar, J. 2006. Fotodegradación sensibilizada con TiO_2 del colorante rojo recoltivo utilizando lámpara de luz UV. Producción + Limpia. Vol 1 N°1. 9p.
- Garcés, L., Mejía, E., Santamaría, J. 2004. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Revista Lasallista de Investigación. 1(1): 83-92.
- Gil, E., Giraldo, C., Camargo, P., Ossa, C. 2005. Proceso “acoplado” físico-químico y biotecnológico para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cianuro, Revista de la Universidad EAFIT, ISSN: 1692-0694 (38).
- González, L., Espitia, C., Munar, P., De la Hoz, A., Sanchez, L. 2013. Impacto de la minería de hecho en Colombia. Estudios de caso: Quibdó, Istmina, Timbiquí, López de Micay, Guapi, El Charco y Santa Bárbara. Instituto de Estudios para el Desarrollo y la Paz. Bogotá. D.C.
- Herrmann, J. 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today 53: 115–129.
- Iritani, E., Takeshi, H., Nobuyuki, K. 2009. Gravity consolidation sedimentation behaviors of concentrated TiO_2 suspension. Chemical Engineering Science 64 4414-4423.
- Ismail, A., Ibrahim, I., Mohamed, R. 2003. Sol–gel synthesis of vanadia–silica for photocatalytic degradation of cyanide. Applied Catalysis B: Environmental 45: 161–166.
- Jaramillo, A., Echavarría, A., Hormaza, A. 2013. Diseño Box-Behnken para la optimización de la adsorción del colorante azul ácido sobre residuos de flores. Revista Ingeniería y Ciencia: Vol 9 N° 18. Medellín, Colombia.

Kuyucak, N y Akcil, A. 2013. Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes. *Minerals Engineering* 50-51: 13–29.

Laliberte, M. 2015. Reducing the toxicity of gold-mine effluent using biological reactors and precipitation. *Minerals & Metallurgical Processing*, 32(1): 1-5.

Liu, W., Sun, W., Borthwickc, A., Ni, J. 2013. Comparison on aggregation and sedimentation of Titanium Dioxide, titanate nanotubes and titanate nanotubes-TiO₂: Influence of pH, ionic strength and natural organic matter. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 434: 319– 328.

Logsdon, M., Hagelstein, K., Mudder, T. 2001. The Management of Cyanide in Gold Extraction. Consejo Internacional de Metales y Medio Ambiente. 1-895720-35-4. 21p.

Malhotra, S., Pandit, M., Kapoor, J, Tyagi, D. 2005. Photo-oxidation of cyanide in aqueous solution by the UV/H₂O₂ process. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80, 13–19.

Marrugo, S. Tratamiento de un efluente minero por Fotocatálisis Heterogénea con TiO₂ en presencia de radiación solar. Trabajo de grado para optar al título de Magíster en Ciencias Químicas. 2014.

MADS. Resolución 0631 de 2015. Por la cual se establecen los parámetros y los valores máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficial y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. Bogotá. 2015.

MINMINAS Procesamiento de Minerales Auríferos: Tecnicas para la extracción aurífera de procesos de cianuración y amalgamación. No 2. Bogotá, Colombia. 1995.

Montgomery, D. Control estadístico de la calidad / Introduction to Statistical Quality. Editorial Limusa S.A. De C.V. 9681862341, 9789681862343. 797p. 2004.

Mora, A. 2014. Degradación fotocatalítica de cipermetrina en efluentes de un humedal artificial subsuperficial aplicado en aguas residuales de baño de ganado. Trabajo de grado para optar al título de Químico. Universidad de Córdoba, Montería

Moran, R. 2002. El Cianuro en la Minería: Algunas Observaciones sobre la Química, Toxicidad y Análisis de las Aguas Asociadas con la Minería. Tribunal Latinoamericano del agua. Colorado, Estados Unidos. 16p.

Najera, F., Solano, V., Lopez, D. 2011. Impactos Ambientales de la Minería en Colombia. Universidad de La Guajira. Riohacha.

Noya, C., De León, A., Sergio, M., Bussi, J. 2011. Influencia del pH en procesos Foto-fenton utilizando Fe-pilcs como catalizador. Universidad de la República, Uruguay. ACI: VOL. 2(4), pp. 35-45.

Osathaphan, K., Chucherdwatanasak, B., Rachdawong, P., Sharma, B. 2008. Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous titanium dioxide suspensions: Effect of ethylenediaminetetraacetate. Solar Energy 82: 1031–1036.

Padilla, F y Vargas, C. 2008. Degradación de cianuro en aguas residuales provenientes de la actividad minera del municipio de San Martín de Loba (sur de Bolívar), empleando métodos de oxidación química. Grupo de Carboquímica, Universidad de Cartagena.

Parag R. Gogate, Aniruddha B. Pandit. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. Advances in Enviromental Research 8: 501-55.

Quispe, L., Arteaga, M., Cárdenas, E., a; López, L., Santelices, C., Palenque, E., Cabrera, S. 2011. Eliminación de cianuro mediante sistema combinado UV/H₂O₂/TiO₂. Revista Bolivariana de Química. Volumen 28 N° 2: 113-118.

Rey, J. 2008. La explotación minero aurífera ilegal en el sur de Bolivar colombiano; análisis en el distrito minero de Santa Rosa 2002-2008. Tesis abogado. Universidad Industrial de Santander.

Rodríguez, A. 2011. Regeneración de TiO₂ (Degussa p25) proveniente del proceso de

degradación fotocatalítica de colorantes comerciales en medio acuoso. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico. Universidad Veracruzana, México.

Sanz, J., Lombrana, J., De Luis, A. 2012. Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias. *Afinidad* LXX. 561: 1-9

Sarabia, L y Ortiz, M. 2009. Response Surface Methodology. Elsevier Chemical and Biochemical Data Analysis. 1:345-390.

Silvestre, M., Vercher, R., Palacios, S., Arques, A., Amat, A., Añó, E. 2012. Solar Photocatalytic Detoxification of cyanide effluents from Metal Finishing Industry. *Tecnología de Materiales*. Vol. 87 (6): 698-706.

StatPoint Inc. 2006. Diseño de Experimentos – Diseño de Superficie de Respuesta. Fecha de revisión: Agosto de 2016. Fuente: <http://www.statgraphics.net/wp-content/uploads/2011/12/tutoriales/DDE%20-%20Diseno%20de%20Superficies%20de%20Respuesta.pdf>

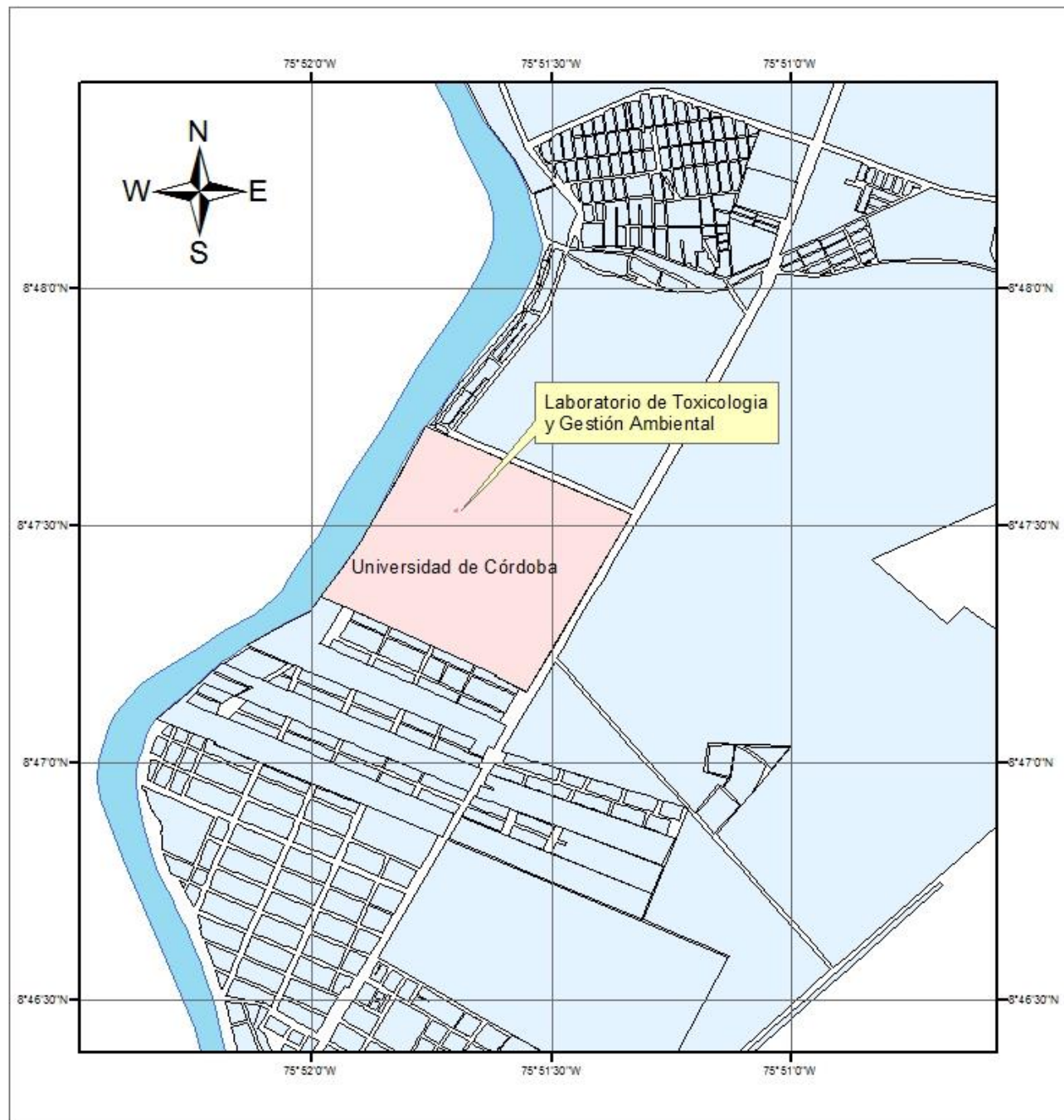
Triana, F. 2014. Tratamiento de un efluente minero para remoción de mercurio por fotocatálisis heterogénea con Dióxido de Titanio y lámpara de radiación UV. Trabajo de grado para optar al título de Químico. Universidad de Córdoba, Montería.

Vidal, A., Trincado, P., Jerez, M., Vincent, M., Blanco, J., Malato, S. y Fernández, P. 2001. "Oxidación solar fotocatalítica". Aplicación al tratamiento de efluentes cianurados. *INGENIERÍA QUÍMICA*. No 375. p 161-166.

Villanueva, M., Hernández, A., Cavazos, X. 2004. Oxidación fotocatalítica de cianuro en solución acuosa con óxidos semiconductores. Universidad San Nicolás de los Garza. 5p.

ANEXOS

Anexo A. Localización del área de estudio.

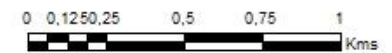
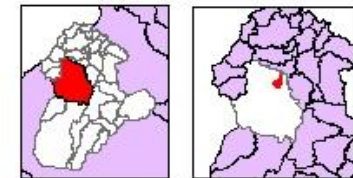


REPÚBLICA DE COLOMBIA
UNIVERSIDAD DE CORDOBA



TRATAMIENTO FOTOCATALITICO
DE AGUAS DE CIANURACIÓN
PROVINIENTES DEL PROCESO
DEL BENEFICIO DEL ORO EN UNA
ZONA MINERA DEL SUR DE
BOLIVAR - COLOMBIA

LOCALIZACIÓN - FASE EXPERIMENTAL



1:21.000

Fuente Cartográfica: SIGOT, 2016

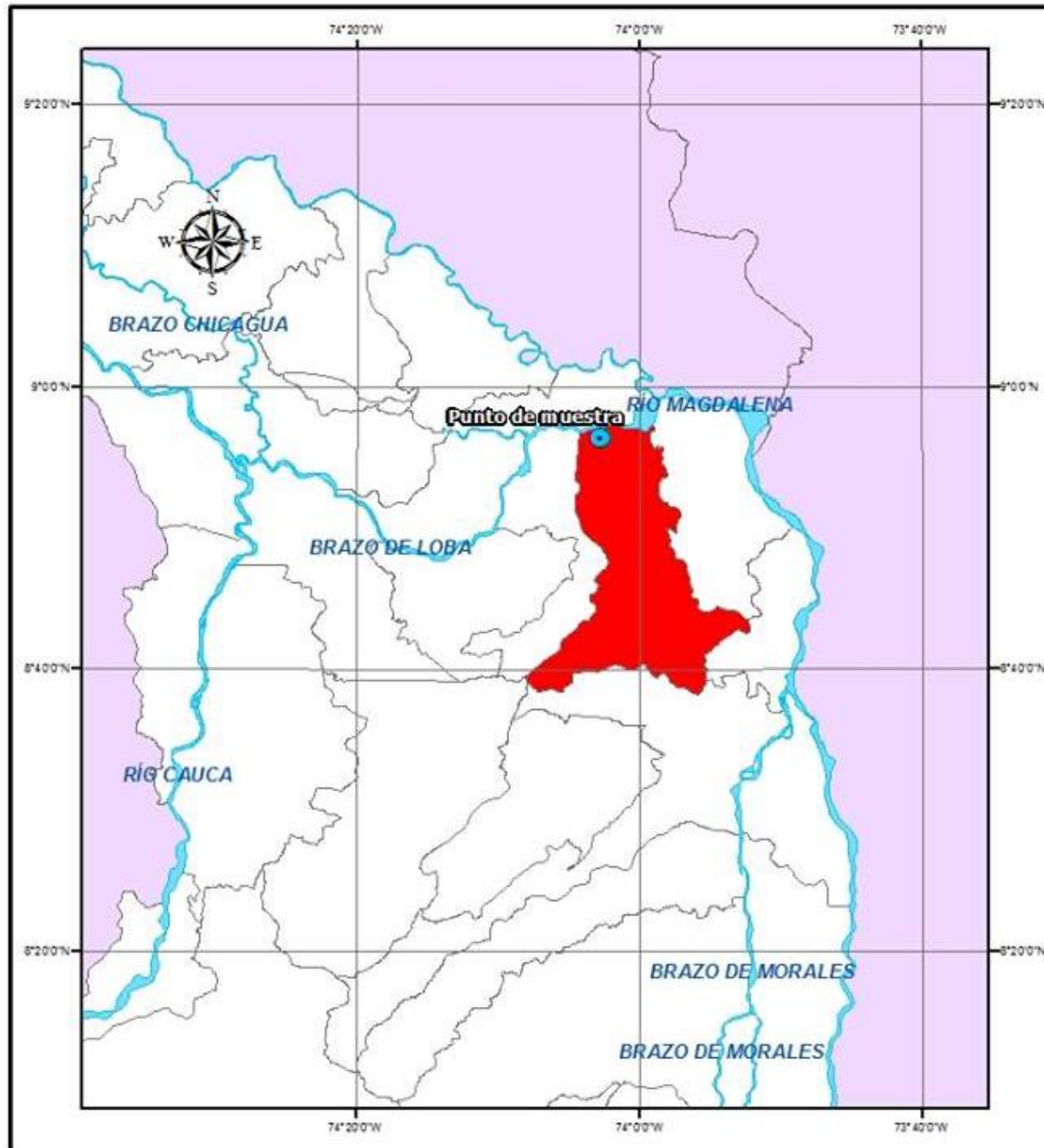
Coordinate System: GCS WGS 1984
Datum: WGS 1984
Units: Degree

LEYENDA

- Unv. Córdoba
- Manzanas
- Río_Sinú

MONTERÍA - CÓRDOBA
2016

Anexo B. Localización punto de muestreo.



ANEXO C

Anexo D. Caracterización fisicoquímica de las aguas de las colas de neutralización del proceso de cianuración.

PARÁMETRO	UNIDAD	MÉTODO	RESULTADO MUESTRA	RESOLUCIÓN 0631 DE 2015
pH	NA	SM: 4500-H +B	11,40	6,00-9,00
CIANURO	mgL ⁻¹	SM: 4500-CN-F	78,77	1,00
COBRE	mgL ⁻¹	EPA-3015-FLAAS	2,88	1,00
PLOMO	mgL ⁻¹	EPA-3015-FLAAS	3,75	0,20
CADMIO	mgL ⁻¹	EPA-3015-FLAAS	1,32	0,05
NIQUEL	mgL ⁻¹	EPA-3015-FLAAS	0,30	0,50
ZINC	mgL ⁻¹	EPA-3015-FLAAS	5,86	3,00
CROMO	mgL ⁻¹	EPA-3015-FLAAS	<LD(0.1)	0,50
HIERRO	mgL ⁻¹	EPA-3015-FLAAS	17,33	2,00
MERCURIO	mgL ⁻¹	EPA-7473	8,89049	0,002
ARSENICO	mgL ⁻¹	EPA-3015-HGAAS	0,01461	0,10
DBO5	mg O ₂ L ⁻¹	SM: 5210 B	280,00	50,00
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	SM: 5220 C	408,00	150,00
SST	mgL ⁻¹	SM: 2540 D	153,17	50,00
SULFATOS	mgL ⁻¹	SM: 4500-SO4 E	1845,00	1200,00
CLORUROS	MgL ⁻¹	SM: 4500-CL B	537,00	250,00

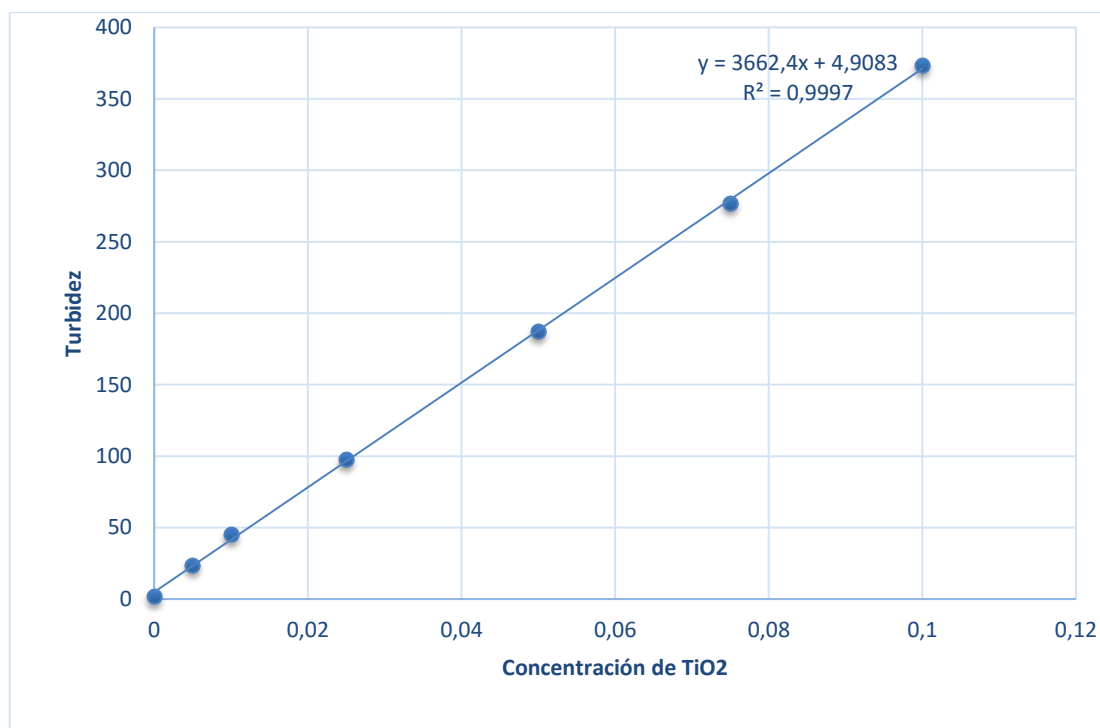
Tomado de: El autor 2016

Anexo E. Matrices de los diseños experimentales.

MATRICES DE LOS DISEÑOS EXPERIEMIENTALES PARA LOS TRATAMIENTOS FOTOCATALITICOS									
FOTOCATALISIS HETEROGENEA					TIPO FOTO-FENTON				
ENSAYO	BLOQUE	[TiO ₂]	[H ₂ O ₂]	[CN ⁻]	ENSAYO	BLOQUE	[CuSO ₄]	[H ₂ O ₂]	[CN ⁻]
1	1	1	1	0	1	1	1	1	0
2	1	-1	-1	0	2	1	-1	-1	0
3	1	0	1	1	3	1	0	1	1
4	1	0	1	-1	4	1	0	1	-1
5	1	-1	0	1	5	1	-1	0	1
6	1	0	-1	-1	6	1	0	-1	-1
7	1	0	0	0	7	1	0	0	0
8	1	1	-1	0	8	1	1	-1	0
9	1	0	-1	1	9	1	0	-1	1
10	1	-1	0	-1	10	1	-1	0	-1
11	1	1	0	-1	11	1	1	0	-1
12	1	0	0	0	12	1	0	0	0
13	1	-1	1	0	13	1	-1	1	0
14	1	1	0	1	14	1	1	0	1
15	1	0	0	0	15	1	0	0	0

Tomado de: El autor 2016

Anexo F. Curva de calibración para estimación de la concentración de TiO_2



Tomado de: El autor 2016

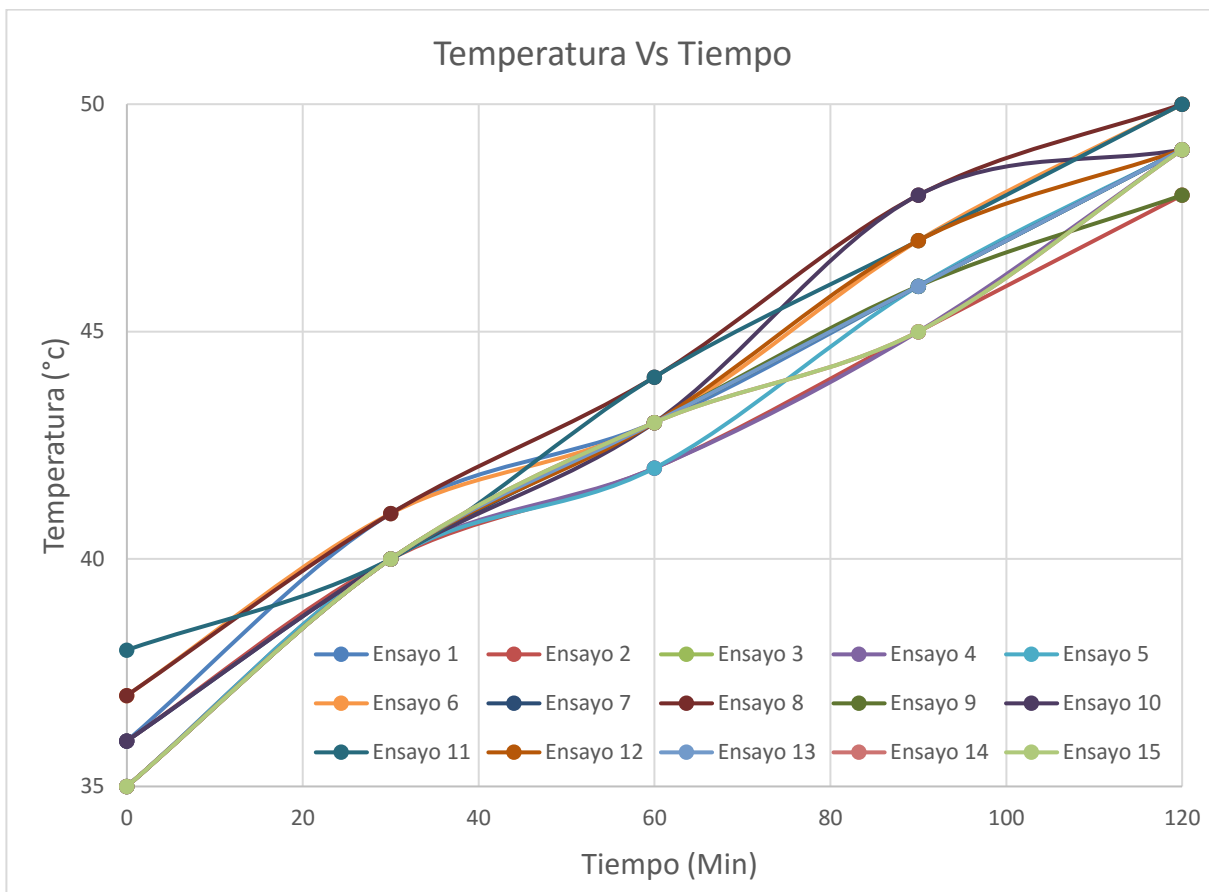
Anexo G. Ensayos preliminares.

ENSAYO	TIPO DE FOTORREACTOR	FUENTE DE LUZ UV	[CN] (mgL⁻¹)	[TIO₂] (gL⁻¹)	H₂O₂ (mL⁻¹)	TIEMPO	REMOCIÓN
1	Fotorreactor a escala piloto	Lámparas OPALUX 40W.	30	0,05	0	2 Horas	0%
2	Fotorreactor a escala piloto	Luz Solar	30	0,05	0	2 Horas	27,60%
3	Fotorreactor a escala piloto	Luz Solar	30	0,05	2	2 Horas	58,07%
4	Fotorreactor a escala piloto	Luz Solar	30	0	2	2 Horas	33,64%
5	Mygthy Pure Ultraviolet Water Purifer	Lampara Uv: Hg Low Preasure 20W.	30	0,01	Ninguno	5 Horas	48,91%
6	Mygthy Pure Ultraviolet Water Purifer	Lampara Uv: Hg Low Preasure 20W.	30	0,05	Ninguno	5 Horas	45,60%
7	Mygthy Pure Ultraviolet Water Purifer	Lampara Uv: Hg Low Preasure 20W.	30	0,1	Ninguno	5 Horas	34,33%
8	Mygthy Pure Ultraviolet Water Purifer	Lampara Uv: Hg Low Preasure 20W.	30	0,01	2	5 Horas	99,93%

ENSAYO	TIPO DE FOTORREACTOR	FUENTE DE LUZ UV	[CN] (mgL ⁻¹)	[TiO ₂] (g/L)	H ₂ O ₂ (mL ⁻¹)	TIEMPO	REMOCIÓN
9	Mygthy Pure Ultraviolet Water Purifier	Lampara Uv: Hg Low Pressure 20W.	100	0,01	2	2 Horas	99,81%
10	Mygthy Pure Ultraviolet Water Purifier	Lampara Uv: Hg Low Pressure 20W.	100	0	0	2 Horas	6,07%

Tomado de: El autor 2016

Anexo H. Temperatura de la Fotocatálisis Heterogénea.



Tomado de: El autor 2016.

Anexo I. Fotos del Tratamiento Fotocatalítico.

Foto 1. Fotorreactor a escala piloto –
Ensayos preliminares.



[Fotografía de Mauricio Rosso]
(Montería, 2015)

Foto 2. Fotorreactor Mighty Pure
Ultraviolet Water Purfier



[Fotografía de Mauricio Rosso]
(Montería, 2015)

Foto 3. Sistema de tratamiento
fotocatalítico y sedimentación.



[Fotografía de Mauricio Rosso]
(Montería, 2016)

Foto 4. Calculo del tiempo de sedimentación del TiO_2



[Fotografía de Mauricio Rosso] (Montería, 2016)

Foto 5. Determinación de la concentración final de Cianuro.



[Fotografía de Mauricio Rosso] (Montería, 2016)